TOME 16. N° 3. MARS 1955.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

## RÉACTIONS ($\gamma$, $\alpha$), ($\gamma$, n$\alpha$) ET ($\gamma$, $t$) SUR LES ISOTOPES $^{81}$Br, $^{109}$Ag, $^{39}$K ET $^{16}$O

Par J. SCHMOUKER [1],
Stagiaire de recherches au C. N. R. S., Paris,

P. ERDÖS, P. JORDAN et P. STOLL,
Institut de Physique de l'École polytechnique fédérale, Zurich (Suisse).

**Sommaire.** — Les réactions $^{81}$Br ($\gamma$, $\alpha$)$^{77}$As, $^{109}$Ag ($\gamma$, $\alpha$)$^{105}$Rh, $^{39}$K ($\gamma$, n$\alpha$)$^{34}$Cl, $^{16}$O($\gamma$, n$\alpha$)$^{11}$C, $^{16}$O($\gamma$, $t$)$^{13}$N ont été obtenues et étudiées avec les rayons $\gamma$ d'un bétatron d'énergie maximum 31,5 MeV. L'activité des radio-isotopes engendrés, mesurée après séparation chimique, a permis de calculer les sections efficaces globales. Les sections efficaces de comparaison utilisées étaient celles des réactions ($\gamma$, n) sur les isotopes $^{63-65}$Cu utilisés comme étalons.

La possibilité d'expliquer, par ces réactions, la présence des traces $\alpha$ dans les émulsions photographiques nucléaires est discutée dans le texte.

Les plaques photographiques nucléaires se prêtent à l'étude des réactions ($\gamma$,$\alpha$) sur les éléments présents dans l'émulsion : Ag, Br, C, O, N, S, I. Après irradiation et développement convenable, on peut mesurer, à l'intérieur de l'émulsion, les traces données par les noyaux désintégrés. Les noyaux légers $^{14}$N, $^{16}$O, présentent deux traces distinctes : celle de la particule $\alpha$ et celle du noyau de recul. On rencontre aussi des traces $\alpha$ sans recul visible. On peut expliquer ces dernières par les réactions ($\gamma$, $\alpha$) et ($\gamma$, n$\alpha$) sur les éléments plus lourds $^{79-81}$Br et $^{107-109}$Ag, et, éventuellement, sur le soufre et l'iode contenus en quantités beaucoup plus faibles. Le noyau de recul, trop lourd, donne une trace trop courte pour être visible. Le neutron ne donne pas de trace. L'absence de recul visible empêche de connaître la nature du noyau qui a été désintégré.

Ceci nous a conduits à irradier séparément ces éléments au bétatron de 31,5 MeV de l'hôpital cantonal de Zurich. La mesure des radioactivités induites nous a permis de déterminer les réactions possibles et leurs sections efficaces.

[1] Ce travail a été effectué à l'École polytechnique fédérale de Zurich grâce à une bourse d'échange.

**Expérience préliminaire.** — Des plaques photographiques nucléaires Kodak NT 1*a* de 200 $\mu$ d'épaisseur ont été irradiées au bétatron de 31,5 MeV.

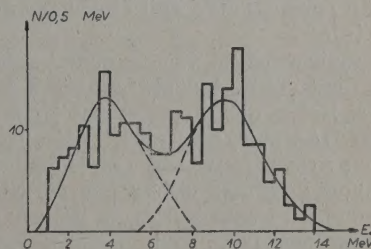



Fig. 1. — Distribution, en fonction de l'énergie, des traces $\alpha$ sans recul visible, dans l'émulsion photographique nucléaire, exposée au bétatron de 31,5 MeV.

Après développement, nous avons mesuré les traces $\alpha$ isolées. Leur distribution en fonction de l'énergie, donnée par la figure 1, indique deux maxima : l'un aux environs de 4 MeV, l'autre vers 10 MeV.

Le second maximum est explicable par les réac-

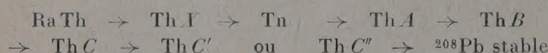
tions ($\gamma$, $\alpha$) sur les noyaux de $^{79}$Br, $^{81}$Br [1], [2] et $^{107}$Ag, $^{109}$Ag.

La théorie de Blatt et Weisskopf [3] prévoit bien au maximum unique dans cette région.

Même en acceptant ces hypothèses, il reste à expliquer la présence des $\alpha$ de faible énergie. Une publication précédente a déjà permis de discuter le problème [4].

Précisons ici que les contaminations radioactives naturelles contenues dans la gélatine et le support ne peuvent donner une contribution aussi importante.

En effet, ces traces ne seront isolées que si l'élément provenant de la désintégration a une période longue et donc peu de chances de se désintégrer lui-même. C'est le cas du $^{232}$Th qui donne le MTh 1 (6, 7 ans). Si le second corps a une période courte, on observera dans l'émulsion une étoile à deux ou plusieurs branches, due aux désintégrations successives. C'est le cas de


RaTh → ThX → Tn → Th$A$ → Th$B$ → Th$C$ → Th$C'$ ou Th$C''$ → $^{208}$Pb stable

(étoile à cinq branches car les rayons $\beta$ du Th$B$ et du Th$C$ ou Th$C''$ ne sont pas visibles).

Si l'on considère les énergies des traces isolées possibles, on s'aperçoit qu'elles doivent toutes être supérieures à 4 MeV (la plus faible est le $^{232}$Th avec 3,98 MeV), ce qui n'explique pas la présence des traces moins énergiques.

De plus, en admettant que les contaminations sont en équilibre radioactif, et si quelques semaines se sont écoulées entre la fabrication et le développement des plaques, la probabilité de trouver des traces isolées de Th, par exemple, est sensiblement la même que celle de trouver des étoiles à quatre branches de Th$X$ et à cinq branches de RaTh (au bout d'un mois, on aura huit étoiles pour dix traces isolées) [5].

Le raisonnement est valable pour les deux autres familles (huit étoiles à quatre branches du Ra pour dix traces isolées d'U 1, cinq étoiles à cinq branches issues du RAc pour dix traces isolées d'AcU).

Or nous avons trouvé, dans ce domaine d'énergie 50 fois plus de traces isolées que d'étoiles, ce qui montre que les traces isolées de provenance radioactive n'excèdent pas 5 pour 100 des traces trouvées.

Pour expliquer la présence des $\alpha$ de faible énergie, il faut donc envisager soit des réactions ($\gamma$, $\alpha$) sur les autres noyaux, S et I, contenus en quantités plus faibles dans l'émulsion, soit les réactions ($\gamma$, n$\alpha$) sur le brome et l'argent.

Ceci nous a amenés à exposer au bétatron certains de ces éléments. Lorsque le noyau résultant est radioactif, et à condition de l'isoler chimiquement, nous avons pu déterminer quelles étaient les réactions possibles et leurs sections efficaces globales. Ces dernières, exprimées en barn-mégaélectron-volt peuvent être représentées par la formule

$$\bar{\sigma} = \int_0^{31,5\,\text{MeV}} \sigma(E_\gamma)\,\mathcal{I}(E_\gamma)\,\mathrm{d}E_\gamma$$

$\sigma(E_\gamma)$, section efficace en fonction de l'énergie $E_\gamma$;
$\mathcal{I}(E_\gamma)$, intensité du bétatron en fonction de l'énergie.

La détermination des périodes met en évidence les divers isotopes et fait apparaître les réactions ($\gamma$, $\alpha$) et ($\gamma$, n$\alpha$) si elles existent.

Nous nous proposons ici d'exposer la méthode employée et de donner les résultats obtenus.

**Principe de la mesure.** — La détermination de la section efficace globale se fait par comparaison avec celles, déjà connues, des réactions $^{65}$Cu ($\gamma$, n) $^{64}$Cu et $^{63}$Cu($\gamma$, n) $^{62}$Cu [6]. Les $^{62}$Cu et $^{64}$Cu sont radioactifs avec des périodes de 9,9 mn [7] et 12,8 h [8] respectivement.

On irradie l'élément étudié et le cuivre étalon dans les mêmes conditions (même nombre de $\gamma$ par centimètre carré, à intensité constante). Si le corps obtenu est radioactif, on peut évaluer la section efficace par rapport à celle du cuivre en comparant les activités respectives, ramenées au temps zéro, fin de l'irradiation, et à une durée d'irradiation infinie,

$$\frac{\bar{\sigma}}{\bar{\sigma}'} = \frac{A}{A'}\,\frac{n'}{n},$$

$\bar{\sigma}$ section efficace du Cu;
$\bar{\sigma}'$ section efficace étudiée;
$A$, activité du Cu ramenée au temps 0 et à une durée d'irradiation infinie;
$A'$, activité de l'élément considéré ramenée au temps 0 et à une durée d'irradiation infinie;
$n$, nombre total d'atomes de Cu;
$n'$, nombre total d'atomes de l'élément considéré.

Pour un corps radioactif de constante radioactive $\lambda$, on se ramène à l'activité au temps 0 et à une durée d'irradiation infinie par la formule

$$A = \frac{\lambda N_{1,2}}{(\mathrm{e}^{-\lambda t_1} - \mathrm{e}^{-\lambda t_2})(1 - \mathrm{e}^{-\lambda t})},$$

$N_{1,2}$, nombre total de coups comptés du temps $t_1$ au temps $t_2$;
$t_1$, début de la mesure comptée à partir de la fin de l'irradiation;
$t_2$, fin de la mesure;
$t$, durée de l'irradiation.

De plus, nous avons tenu compte de corrections dues : à la géométrie du dispositif de comptage, à l'absorption de l'air interposé et de la fenêtre du compteur, à la rétrodiffusion et à l'absorption dans la source elle-même.

**Dispositif expérimental.** — Le produit à irradier, généralement en poudre, était placé dans un tube cylindrique en aluminium de 22 mm de diamètre et 40 mm de longueur interne. Deux rondelles minces de cuivre (20 $\mu$ d'épaisseur) de même diamètre étaient disposées aux deux extrémités. Leurs activités différaient de $30 \pm 5$ pour 100 et nous avons pris dans les calculs la moyenne de leurs valeurs. Le tout était irradié à une distance de 10 à 20 cm de l'anticathode du bétatron.

Une séparation chimique appropriée permettait d'isoler l'élément actif étudié du corps irradié, qui était aussi généralement actif à cause des réactions $(\gamma, n)$ et $(\gamma, p)$ et aussi à cause de celles dues aux neutrons parasites.

Les activités étaient mesurées avec un compteur frontal. La disposition géométrique était identique pour les rondelles de Cu et pour l'élément isolé chimiquement qui était disposé en couche mince sur un papier filtre.

**Réactions sur le brome.** — Réactions possibles. — La réaction $^{79}Br$ $(\gamma, \alpha)$$^{75}As$ n'est pas décelable par cette méthode puisque l'isotope $^{75}As$ est stable.

Par contre, nous avons mis en évidence la réaction $^{81}Br$ $(\gamma, \alpha)$ donnant l'isotope $^{77}As$ émetteur $\beta^-$ avec une période de $38{,}7 \pm 0{,}5$ h. Mais nous n'avons pas trouvé trace de l'isotope $^{76}As$ émetteur $\beta^-$ qui aurait prouvé l'existence d'une réaction $(\gamma, n\alpha)$ sur l'isotope $^{81}Br$.

Produit irradié. — 20 g de bromure de potassium : 3 h d'irradiation.

Séparation chimique. — Isolement de $^{77}As$ par $H_2S$ après addition de 5 mg d'arsenic sous forme de $Na_2HAsO_4 + Na_2HAsO_3$ comme entraîneur.

Résultats et discussion. — La valeur trouvée pour la section efficace de la réaction $^{81}Br(\gamma, \alpha)^{77}As$ est

$$\bar{\sigma}_{^{81}Br(\gamma,\alpha)^{77}As} = 1{,}8 \pm 0{,}8 \text{ mb-MeV de 0 à } 31{,}5 \text{ MeV}$$

en prenant comme valeur de référence pour le cuivre

$$\bar{\sigma}_{^{65}Cu(\gamma,n)^{64}Cu} = 1{,}4 \text{ barn-MeV},$$

$$\bar{\sigma}_{^{63}Cu(\gamma,n)^{62}Cu} = 0{,}7 \text{ barn-MeV}$$

données par Johns, Katz, Douglas et Haslam [6].

Le bétatron utilisé par ces auteurs avait une énergie maximum de 27 MeV. Nous avons admis que le fait de travailler avec une énergie de 31,5 MeV n'apportait pas de contribution supplémentaire à ces sections efficaces. En effet, ces auteurs ont trouvé un maximum unique aux environs de 17 MeV et la section efficace s'annule après 24 MeV. La théorie prévoit également qu'il n'y a qu'un seul maximum.

Nous pouvons évaluer une limite supérieure de la section efficace de l'éventuelle réaction $^{81}Br$ $(\gamma, n\alpha)$$^{76}As$. Les $\beta^-$ de $^{76}As$ sont, en effet, plus pénétrants (54 pour 100 ont une énergie de 3,15 MeV [9]) que ceux de $^{77}As$ que nous avons mesurés (0,679 MeV [10]), donc plus facilement observables.

Au début de la mesure, le nombre de coups mesurés étant de 1400, il aurait suffit de 100 coups supplémentaires dus à l'isotope $^{76}As$ pour voir apparaître une déviation de la droite de la figure 2.

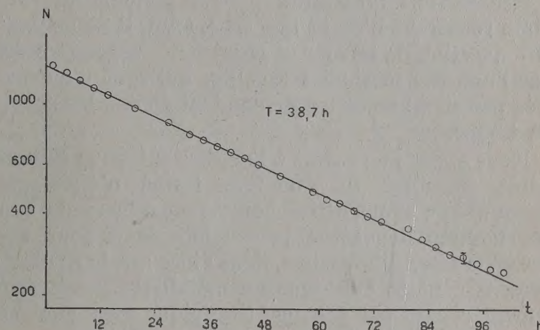



Fig. 2. — Décroissance de l'activité $\beta^-$ de l'isotope $^{77}As$, provenant de la réaction $^{81}Br$ $(\gamma, \alpha)$$^{77}As$, en fonction du temps. *N*, nombre de coups de l'échelle 64 durant 3 h; *T*, période de l'isotope $^{77}As$.

Cette déviation, de l'ordre de trois fois l'erreur statistique, n'apparaît pas sur la figure. En ramenant cette activité de 100 coups au temps 0 et à une durée d'irradiation infinie, nous pouvons dire que, si la section efficace de la réaction $(\gamma, n\alpha)$ était égale à 5 pour 100 de celle de la réaction $(\gamma, \alpha)$, nous l'aurions décelée.

Dans la figure 1, en attribuant toutes les traces supérieures à 7 MeV aux réactions $(\gamma, \alpha)$ sur $^{79}Br$ et $^{81}Br$, nous pouvons calculer la somme de ces deux sections efficaces globales. En effet, on trouve également dans les plaques photographiques des étoiles de carbone à trois branches $\alpha$ dues à la réaction $^{12}C$ $(\gamma, 3\alpha)$. En utilisant la valeur de la section efficace de cette réaction donnée par Goward et Wilkins [11] nous avons pu évaluer $\bar{\sigma}[^{81}Br(\gamma, \alpha)] + \bar{\sigma}\,^{79}Br(\gamma, \alpha)]$. en comparant le nombre d'étoiles de carbone et le nombre de traces $\alpha$ isolées.

Nous avons trouvé une valeur trois fois plus grande que pour $\bar{\sigma}[^{81}Br(\gamma, \alpha)]$, ce qui tendrait à prouver que $\bar{\sigma}[^{79}Br(\alpha, \gamma)]$ est deux fois plus grand que $\bar{\sigma}[^{79}Br(\gamma, \alpha)]$.

Remarquons encore que nos mesures indiquent une période de $38{,}7 \pm 0{,}5$ h pour l'isotope $^{77}As$ alors que Turkevich et Niday [12] donnent 38 h, Steinberg et Engelkemeir [13] : 40 h en contradiction avec la valeur de Watters et Fagan [14] : 70 h.

**Réactions sur l'argent.** — Réactions possibles. — L'isotope $^{107}Ag$ se prête mal à l'expérience. La réaction $^{107}Ag$ $(\gamma, \alpha)$ donnerait l'isotope

$^{103}$Rh stable et la réaction ($\gamma$, n$\alpha$) l'isotope $^{102}$Rh qui a une période très longue (215 jours).

Mais avec l'isotope $^{109}$Ag nous avons pu mettre en évidence la réaction ($\gamma$, $\alpha$) qui donne $^{105}$Rh de période 36,5 h.

PRODUIT IRRADIÉ. — 2 g de nitrate d'argent; 3 h d'irradiation.

SÉPARATION CHIMIQUE. — La période du rhodium recherché n'étant que de 4,7 mn, il ne pouvait être question de séparer ce dernier de l'argent irradié par l'une des méthodes usuelles, qui sont d'ailleurs très peu nombreuses et demandent toutes beaucoup de temps.

Nous avons eu recours à l'artifice suivant : comme l'état chimique du rhodium formé n'était pas connu, nous avons utilisé comme entraîneur du noir de rhodium déposé en proportion de 3 pour 100 sur de la terre d'infusoires, dans l'idée que le rhodium présent à l'état atomique ou métallique serait également retenu par échange isotopique avec l'entraîneur, doué d'une grande réactivité chimique.

Le nitrate d'argent irradié a été dissous dans un peu d'eau. Après addition de 20 mg de terre d'infusoires rhodiée, la solution a été simplement agitée 1 à 2 mn, puis filtrée.

Le dépôt retenu sur le filtre a été lavé d'abord avec une solution de nitrate d'argent inactif pour entraîner par échange la plus grande partie de l'argent radioactif qui s'était fixé en petite quantité sur l'entraîneur; puis lavé avec de l'eau et de l'alcool. L'extraction du rhodium a dû être effectuée à froid pour éviter la déposition massive de l'argent qui se produit à chaud.

RÉSULTATS ET DISCUSSION. — Nous n'avons pas pu nous débarrasser complètement des autres corps formés par les réactions ($\gamma$, n), dont les activités se superposaient à celle que nous cherchions. Aussi l'activité observée comportait plusieurs périodes différentes et les résultats sont moins certains.

Nous avons décelé néanmoins une faible activité de l'isotope $^{105}$Rh. La méthode de séparation chimique décrite ne convenant pas pour la mesure de la section efficace de la réaction $^{109}$Ag($\gamma$, $\alpha$)$^{105}$Rh, nous avons déterminé celle-ci en appliquant sur 100 g d'argent chimiquement pur la méthode moins rapide de de Laboulaye et Beydon [18] et avons obtenu la valeur

$$\bar{\sigma} = 0.2 \pm 0.05 \text{ mb — MeV}.$$

Cette même réaction a été étudiée depuis par M. de Laboulaye et M$^{lle}$ J. Beydon [18].

Nous n'avons pas trouvé de $^{104}$Rh qui aurait prouvé l'existence de la réaction $^{109}$Ag($\gamma$, n$\alpha$). Mais sa courte période et les difficultés de l'expérience nous empêchent d'affirmer que cette réaction n'existe pas.

**Réactions sur le potassium.** — N'ayant pas trouvé de réactions ($\gamma$, $n\alpha$) sur le brome et sur l'argent, nous avons voulu savoir si de telles réactions pouvaient se produire sur les éléments de poids atomique moyen, avec un bétatron de 31,5 MeV.

Notre choix s'est porté sur le potassium.

RÉACTIONS POSSIBLES. — Tandis que la réaction ($\gamma$, n$\alpha$) sur l'isotope $^{41}$K devrait donner l'isotope $^{36}$Cl non mesurable (période de l'ordre de $10^5$ années). l'isotope $^{34}$Cl qui serait engendré par la réaction $^{39}$K($\gamma$,n$\alpha$) est facilement décelable (période de l'ordre de 33 mn) et nous l'avons en effet observé.

PRODUIT IRRADIÉ. — 20 g de nitrate de potassium, 3 h d'irradiation.

SÉPARATION CHIMIQUE. — Séparation du chlore par $AgNO_3$ après addition de 5 mg de KCl comme entraîneur.

RÉSULTATS ET DISCUSSION. — Au cours de l'irradiation, les neutrons parasite du bétatron pouvaient engendrer l'isotope $^{38}$Cl par la réaction $^{41}$K(, n$\alpha$) [15]. Sa période (38 mn) environ, étant voisine de celle du $^{34}$Cl (32,5 mn) que nous mesurions, nous avons craint de les confondre.

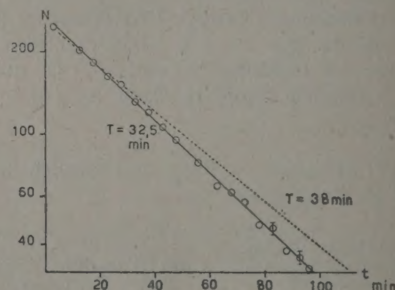



Fig. 3. — Décroissance de l'activité de l'isotope $^{34}$Cl, provenant de la réaction $^{39}$K ($\gamma$, n$\alpha$)$^{34}$Cl, en fonction du temps. Période trouvée $T = 32,5$ mm (droite en trait plein). Il n'y a pas de confusion possible avec l'activité de l'isotope $^{38}$Cl de période $T = 38$ mn (droite pointillée) qui serait obtenue par la réaction $^{41}$K (n, $\alpha$)$^{38}$Cl. $N$, nombre de coups de l'échelle 16 durant 5 mn.

La figure 3, sur laquelle nous avons porté la courbe de décroissance observée montre bien qu'il n'y a pas de confusion possible avec une période de 38 mn (ligne pointillée).

Nous avons néanmoins effectué la contre-expérience suivante :

Wäffler a montré [16] que le bétatron de 31,5 MeV utilisé était comparable, pour la production de neutrons supérieurs à 1 MeV, à une source de radium-beryllium de 810 mC.

Nous avons irradié 20 g de $KNO_3$ durant 3 h avec les neutrons issus d'une source de radium-

beryllium de 330 mC et nous avons mesuré l'activité du chlore formé, après séparation chimique. Elle était 50 fois plus faible que celle obtenue après irradiation de la même quantité de $KNO^3$, exposée 1 h au bétatron.

Un test d'aluminium était irradié en même temps, à chaque opération. La réaction $^{27}Al$ (n, $\alpha$) donne l'isotope $^{24}Na$ émetteur $\beta^-$ et l'on a ainsi un bon indicateur pour les neutrons d'énergie supérieure à 3,5 MeV [16].

L'activité du test n'était, après irradiation au bétatron que deux fois celle due au bombardement des neutrons de la source radium-beryllium.

Nous pouvons donc conclure que c'est bien l'isotope $^{34}Cl$ que nous avons mesuré, et non le chlore de masse 38.

La section efficace trouvée est

$$\bar{\sigma}_{^{39}K(\gamma, n\alpha)^{34}Cl} = 0,3 \pm 0,25 \text{ mb-MeV}.$$

**Réactions sur l'oxygène.** — En mesurant l'activité du résidu provenant de la séparation du chlore, après irradiation du bromure de potassium, nous avons constaté la présence d'une période de 20 mn environ. L'isotope actif pouvait être $^{11}C$ issu de la réaction $^{16}O(\gamma, n\alpha)$ portant sur l'oxygène contenu dans le bromure de potassium. Or, Holtzman et Sugarman [1] qui indiquent cette réaction ont travaillé avec un bétatron de 50 MeV et donnent 32 MeV comme seuil probable de la réaction (l'énergie de liaison est de 25,9 MeV).

Notre bétatron ayant une énergie maximum de 31,5 MeV, il nous a paru intéressant d'approfondir la question. En irradiant de l'eau distillée, nous avons effectivement obtenu l'isotope $^{11}C$. Au cours d'une série d'expériences, nous avons diminué, au fur et à mesure, l'énergie maximum du bétatron afin de déterminer le seuil de cette réaction.

Produit irradié. — 15 cm³ d'eau distillée : le gaz carbonique qu'elle contenait avait été évacué pour éliminer le carbone qui aurait pu engendrer l'isotope $^{11}C$ à partir de la réaction $^{12}C$ $(\gamma, n)$, 60 mn d'irradiation.

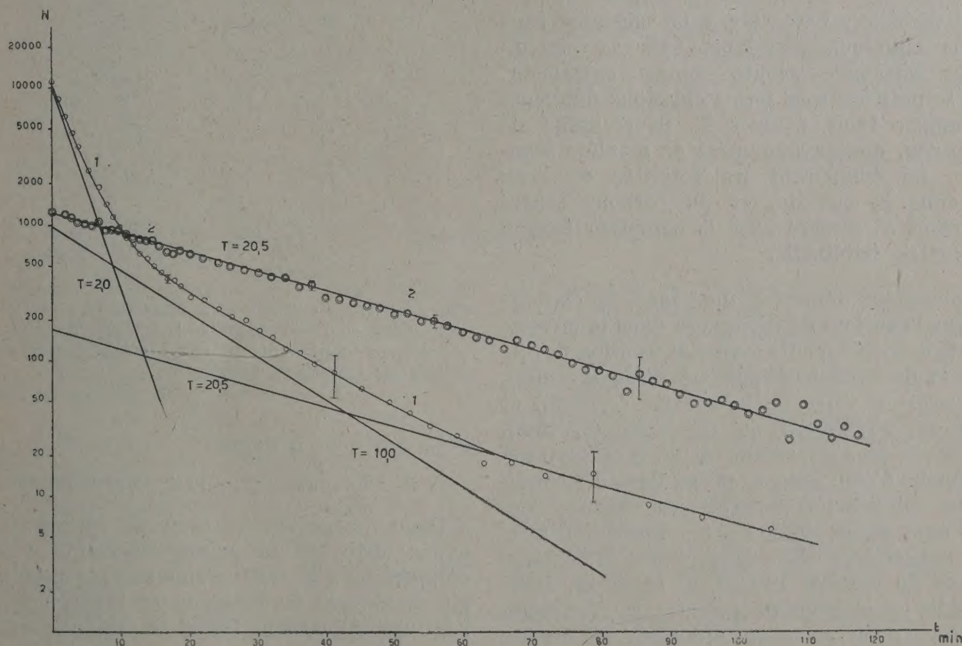



Fig. 4. — Courbe n° 1 : décroissance de l'activité de l'eau irradiée au bétatron, en fonction du temps. La décomposition comporte les périodes suivantes :
$T = 20,5$ mn : $^{11}C$, $^{16}O(\gamma, n\alpha)^{11}C$; $T = 10$ mn : $^{13}N$, $^{16}O(\gamma, t)^{13}N$; $T = 2$ mn : $^{15}O$, $^{16}O(\gamma, n)^{15}O$.
Courbe n° 2 : activité de l'isotope $^{11}C$ après sa séparation chimique de l'eau irradiée. $N$, nombre de coups par minute.

Séparation chimique. — La séparation a porté uniquement sur le carbone engendré sous une forme entraînable par le carbonate ajouté après irradiation (10 mg) et précipité par un sel de baryum.

Les mesures radioactives, décrites en détail plus loin, ont montré que la fraction de l'activité ainsi séparée est de l'ordre de 25 pour 100.

Résultats et discussion. — Pour la mesure de la radioactivité, l'eau irradiée a été placée dans

une cuvette cylindrique, en verre mince, à double paroi, disposée coaxialement au compteur, de sorte que le liquide entourait complètement celui-ci. Nous avons trouvé les périodes :

20,5 mn : l'isotope $^{11}C$ mettant en évidence la réaction $^{16}O(\gamma, n\alpha)$;

10 mn : l'isotope $^{13}N$ provenant de $^{16}O(\gamma, t)$;

2 mn : l'isotope $^{15}O$ à partir de $^{16}O(\gamma, n)$.

Holtzman et Sugarman [1] ont envisagé pour la période de 10 mn, soit une réaction $^{16}O(\gamma, p2n)^{13}N$, qui demande 33,4 MeV comme énergie de liaison, soit la réaction $^{16}O(\gamma, t)^{13}N$ qui en demande 25 (2).

Puisque nous avons trouvé ce même isotope en travaillant avec un bétatron de 31,5 MeV, seule la seconde hypothèse est à conserver.

Nous avons renouvelé l'expérience, en séparant, cette fois, le carbone formé et nous n'avons plus trouvé que la période de 20,5 mn (*fig.* 4).

Pour établir une valeur absolue de la section efficace globale, il nous a fallu tenir compte des considérations suivantes :

Le seul carbone séparé était celui engendré sous une forme chimique entraînable par la précipitation du carbonate ajouté comme entraîneur. Celui qui se présente sous forme chimique différente nous échappe. Pour évaluer le pourcentage de carbone perdu, nous avons opéré de manière semi-empirique, en comparant les activités de l'eau irradiée dans la cuvette, et du carbone séparé chimiquement et mesuré avec le compteur frontal et la géométrie habituelle.

Nous pouvions admettre que tout le carbone restait dans l'eau lors de sa mesure dans la cuvette Mais il fallait savoir quelle était l'absorption des $\beta^+$ de 0,99 MeV du $^{11}C$ dans l'épaisseur d'eau (2,5 mm), dans la paroi en verre de la cuvette (0,2 mm) et dans celle en aluminium du compteur (0,1 mm).

Le facteur le plus important est dû à l'absorption dans la couche d'eau. Pour se placer dans des conditions aussi voisines que possible des mesures précédentes, nous avons mesuré cette absorption avec le même radioisotope $^{11}C$ engendré par la réaction (γ, n) dans du carbone irradié au bétatron. Nous avons irradié un mélange de graphite et de charbon de bois afin d'avoir un milieu absorbant de densité voisine de celle de l'eau : 0,94 fut la valeur atteinte.

Une légère correction, réalisée avec les courbes d'absorption des β, de Bleuler et Zünti [17] nous a permis de nous ramener à l'absorption dans un milieu de densité 1 exactement. Nous avons divisé en deux parties le mélange irradié. La première, disposée en couche mince était mesurée avec le compteur frontal; la seconde, placée dans la cuvette, avec l'autre compteur.

En tenant compte du facteur d'absorption ainsi trouvé, la comparaison entre les activités du $^{11}C$ provenant de la réaction (γ, nα) mesurées avec les deux dispositifs nous a montré que le carbone séparé chimiquement ne représentait que les 27 pour 100 du carbone formé dans l'eau par l'irradiation des γ.

Une autre mesure de comparaison a été effectuée avec l'isotope $^{32}P$ radioactif $\beta^-$, mesuré en couche mince sur le compteur frontal et en solution aqueuse dans la cuvette.

L'énergie des $\beta^-$ de $^{32}P$ est de 1,71 MeV. Nous nous sommes ramenés à l'énergie correspondant de $^{11}C$ (0,99 MeV) à l'aide des courbes déjà citées de Bleuler et Zünti. Sur la base de cette calibration, le carbone récupéré représenterait 25 pour 100 du carbone total formé.

Tenant compte de ces deux valeurs, nous avons multiplié par 4 les valeurs trouvées de la section efficace.

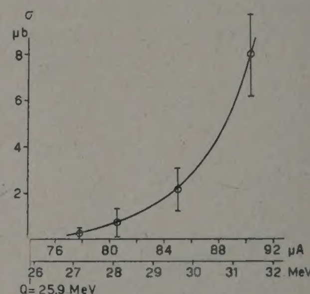



Fig. 5. — Section efficace de la réaction $^{16}O(\gamma, n\alpha)^{11}C$ à partir du seuil 25,9 MeV jusqu'à 31,5 MeV, obtenue par différence, en diminuant, au cours d'expériences successives, l'énergie maximum du bétatron.

Ce qui nous a donné

$$\bar{\sigma}_{^{16}O(\gamma, n\alpha)^{11}C} = 0,019 \pm 0,005 \text{ mb-MeV}.$$

Pour déterminer le seuil de la réaction, nous avons opéré de la manière suivante : au cours d'expériences successives, nous avons diminué l'énergie maximum du bétatron et mesuré chaque fois l'activité du carbone formé et celle des rondelles de cuivre étalon.

Appelons $n_i$ l'activité du carbone formé après irradiation à l'énergie maximum $E_i$ (ramenée toujours à la même activité de cuivre étalon).

$$\sigma = \frac{n_i - n_{i-1}}{E_i - E_{i-1}}$$

représente l'activité spécifique due aux rayons γ ayant une énergie comprise entre $E_{i-1}$ et $E_i$.

La figure 5 représente les résultats trouvés. L'échelle des énergies est donnée en unités arbi-

(2) Valeurs calculées d'après la table des masses atomiques donnée par : E. SEGRÉ. — *Experimental Nuclear Physics*, I, Wiley, 1953.

traires (microampères de l'appareil de mesure dont la déviation est strictement proportionnelle à l'énergie).

On peut faire correspondre à 92 $\mu$A une énergie maximum de 31,5 ± 0,5 MeV grâce à des considérations sur les mesures du champ magnétique de bétatron et sur les mesures de l'énergie totale maximum des étoiles de carbone $^{12}C(\gamma, 3\alpha)$ dans les émulsions nucléaires, dont le seuil est bien connu 7,3 MeV.

Quant à la réaction $^{16}O(\gamma, t)^{13}N$, nous avons dû calculer sa section efficace avec les seules mesures dans la cuvette, c'est-à-dire que nous avons évalué l'absorption dans l'eau avec les courbes d'absorptions dont on a parlé plus haut.

La valeur trouvée est :

$$\bar{\sigma}_{^{16}O(\gamma, t)^{13}N} = 0,06 \pm 0,03 \text{ mb-MeV}.$$

**Conclusion**. — Nous avons récapitulé les valeurs des sections efficaces trouvées (en mb-MeV) de 0 à 31,5 MeV, dans le tableau suivant :

| | $\bar{\sigma}_{(\gamma,\alpha)}$. | $\bar{\sigma}_{(\gamma,n\alpha)}$. | $\bar{\sigma}_{(\gamma,t)}$. |
|---|---|---|---|
| $^{81}Br$.......... | 1,8 ± 0,8 | < 0,1 | – |
| $^{109}Ag$.......... | 0,20 ± 0,5 | Existence douteuse | – |
| $^{39}K$.......... | – | 0,3 ± 0,25 | – |
| $^{16}O$.......... | – | 0,019 ± 0,005 | 0,06 ± 0,03 |

Ces résultats nous permettent seulement de dire que les $\alpha$ de faible énergie ne peuvent provenir des réactions $(\gamma, n\alpha)$ sur les isotopes $^{109}Ag$ et $^{81}Br$, car les sections efficaces sont trop faibles.

La théorie statistique prévoit pour les isotopes $^{79}Br$ et $^{80}Br$ des sections efficaces $(\gamma, n\alpha)$ du même ordre de grandeur.

Il est donc très doûteux que les $\alpha$ de faible énergie résultent des réactions $(\gamma, n\alpha)$ sur ces isotopes du brome, et même ceux de l'argent.

Quant aux réactions $(\gamma, \alpha)$ sur le soufre et l'iode, elles ne se prêtent pas aux expériences décrites car les isotopes formés sont stables.

D'autres expériences, utilisant une méthode différente, sont en cours.

Nous remercions vivement M. le Professeur P. Scherrer, directeur de l'Institut de Physique de l'École polytechnique fédérale de Zürich, pour l'encouragement qu'il nous a prodigué au cours de nos travaux.

Notre gratitude va également à M. le Professeur H. G. Schinz, directeur de l'Institut radiothérapeutique de l'hôpital cantonal de Zürich et au Docteur G. Joyet qui ont aimablement mis à notre disposition le bétatron de l'hôpital cantonal et fourni le phosphore radioactif.

Manuscrit reçu le 23 juillet 1954.

## BIBLIOGRAPHIE.


[1] Holtzman R. B. et Sugarman N. — *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 633.
[2] Nabholz H., Stoll P. et Wäffler H. — *Helv. Phys. Acta*, 1952, **25**, 701.
[3] Blatt et Weisskopf. — Theoretical nuclear physics, John Wiley and Sons, New York, 1952.
[4] Erdös P., Jordan P., Schmouker J. et Stoll P. — $(\gamma, \alpha)$ und $(\gamma, n\alpha)$-Prozesse am $^{79-81}Br$, $^{107-109}Ag$, $^{39}K$ und $^{32}S$. *Helv. Phys. Acta*, 1954, **27**, 187.
[5] Flament Mme R. — *Bull. Centre Phys. Nucl. de l'Université libre de Bruxelles*, n° 3, août 1948.
[6] Johns H. E., Katz L., Douglas R. A. et Haslam R. N. H. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 1062.
[7] Perlman M. L. et Friedlander G. — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 442.
[8] Hopkins H. H. Jr. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 717.
[9] Marty-Wollman N. — *Ann Phys.*, 1951, **6**, 662.
[10] Jensen E. N., Nichols R. T. et Clément J. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 143.
[11] Goward F. K. et Wilkins J. J. — *Proc. Roy. Soc.*, 1953, **217** A, 357.
[12] Turkevich A. et Niday J. B. — *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 52.
[13] Steinberg E. P. et Engelkemeir D. W. — Cités par Hollander, Perlman et Seaborg. *Rev. Mod. Physics*, 1953, **25**, 506.
[14] Watters et Fagan. — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 1248.
[15] Hurst D. G. et Walke H. — *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 1033.
[16] Wäffler H. — Das Brown Boveri Betatron, Brown, Boveri et Cie, Baden, Suisse, p. 17.
[17] Bleuler E. et Zünti W. — *Helv. Phys. Acta*, 1946, **19**, 383.
[18] H. de Laboulaye et Mlle J. Beydon, *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **239**, 411.

# RÉPARTITION EN NOMBRE ET EN ÉNERGIE DES PARTICULES DES GERBES ÉLECTRONIQUES

Par CH. A. D'ANDLAU,
École Polytechnique, Paris.

**Sommaire.** — Une expérience faite avec une chambre de Wilson placée dans un champ magnétique a permis de déterminer la répartition en nombre et en énergie des particules des gerbes électroniques produites par des électrons d'énergie $E_0$ connue, qui traversent une épaisseur donnée de plomb; les fluctuations sont comparées avec les fluctuations données par les distributions de Poisson et de Furry.

**Introduction.** — Une expérience (¹) faite avec une chambre de Wilson contenant un seul écran de plomb a permis d'étudier la probabilité d'avoir sous cet écran, un nombre donné d'électrons (appelés dans ce qui suit *secondaires*) dans une gerbe produite par un électron (appelé *primaire*) qui traverse une épaisseur donnée de plomb. Trois séries d'expériences ont été faites avec des épaisseurs d'écran de 1, 2,08 et 3,48 longueurs de radiation. L'ensemble de l'expérience porte sur 1500 phénomènes.

Les énergies $E_0$ des électrons primaires sont groupées en intervalles, de telle façon que si $E_1$ et $E_2$ sont les valeurs extrêmes des énergies dans l'intervalle considéré, l'on ait : $\ln \frac{E_1}{E_2} = 0{,}5$. Les valeurs des énergies mesurées sont comprises entre 50 MeV et 2,5 BeV.

**1. Fluctuations.** — On s'est borné à calculer les fluctuations dans le cas où un nombre suffisant de mesures, dans un intervalle d'énergie, ne risquait pas de superposer à la fluctuation dans le dévelopement des gerbes, une fluctuation due à un trop petit nombre de mesures.

Pour trois intervalles d'énergie on a calculé $(N - \overline{N}_s)^2_{\text{moy}}$, $\overline{N}_s$ étant le nombre moyen de secondaires à la profondeur $t$.

Le tableau I donne les valeurs de :

$$\sigma^2_{\text{exp}} = (N - \overline{N}_s)^2_{\text{moy}},$$

ainsi que les fluctuations correspondant aux distributions de Poisson

$$\sigma^2_{\text{P}} = \overline{N}$$

et de Furry

$$\sigma^2_{\text{F}} = \overline{N}(\overline{N} - 1).$$

Dans l'ensemble on peut dire que les fluctuations sont de l'ordre de grandeur de celles données par une distribution de Poisson, et qu'elles sont bien inférieures à celles données par une distribution de Furry (sauf pour des valeurs de $N$ voisines de 1).

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus expérimentalement par Nassar et Hazen [1] et théoriquement par Scott et Uhlenbeck [2].

TABLEAU I.

| $\sigma^2$. | $t$ = 1. | 2,08. | 3,48. |
|---|---|---|---|
| $220 < E_0 < 360$ MeV. | | | |
| $(N - \overline{N}_s)^2_{\text{moy}}$ | 1,68 | 3,25 | 1,95 |
| $\overline{N}$ | 1,94 | 2,42 | 1,35 |
| $\overline{N}(\overline{N} - 1)$ | 1,14 | 7,25 | 0,47 |
| $360 < E_0 < 600$ MeV. | | | |
| $(N - \overline{N}_s)^2_{\text{moy}}$ | 1,35 | 5,1 | 2,5 |
| $\overline{N}$ | 2,61 | 3,6 | 2,6 |
| $\overline{N}(\overline{N} - 1)$ | 4,20 | 9,5 | 4,15 |
| $600 < E_0 < 980$ MeV. | | | |
| $(N - \overline{N}_s)^2_{\text{moy}}$ | 3,26 | 4,5 | 3,8 |
| $\overline{N}$ | 3,39 | 4,4 | 4,7 |
| $\overline{N}(\overline{N} - 1)$ | 8,1 | 14,8 | 17,5 |

**2. Probabilité $P_0$ de ne pas avoir de secondaire sous l'écran.** — Les résultats de l'expérience permettent de connaître cette probabilité $P_0$, à énergie donnée et épaisseur traversée variable (*fig.* 1).

Les erreurs marquées sur les courbes sont les erreurs statistiques.

*Remarques.* — 1° $E_0$ est la valeur moyenne de l'énergie du primaire à l'intérieur d'un intervalle d'énergie; ainsi la courbe tracée pour $E_0 = 104$ MeV représente en réalité la probabilité de ne pas avoir de particule ionisante dans des gerbes produites par des électrons dont l'énergie est comprise entre 81 et 132 MeV. En plus de l'erreur statistique, il y a donc une erreur due à la méthode employée pour grouper les énergies en plusieurs intervalles.

2° La méthode expérimentale employée permet

(¹) *Nuovo Cimento*, 1954, **12**, 859.

de dire, puisqu'il n'y a pas de particules ionisantes sous l'écran, que le primaire a perdu toute son énergie par radiation et par ionisation, ce qui ne veut pas dire que l'énergie du primaire a été entièrement dissipée dans l'écran; en effet des photons qui emportent une certaine fraction de l'énergie du primaire, peuvent sortir de l'écran, sans que l'on puisse les voir.

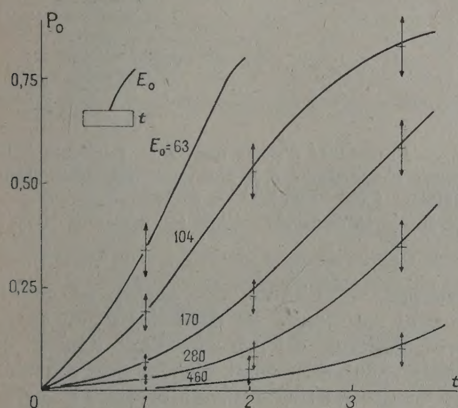



Fig. 1. — Probabilité de ne pas avoir de particule ionisante sous un écran de plomb d'épaisseur $t$ (en longueurs de radiation).

$E_0$, énergie de la particule initiale (en MeV).

3° Les résultats précédents ne permettent pas de calculer la probabilité d'absorption d'un électron car l'on ne peut distinguer sous l'écran le primaire du secondaire; si, par exemple, le primaire est complètement absorbé dans une épaisseur $t$ et si c'est un photon qui en se matérialisant donne un seul secondaire qui sort de l'écran (l'autre électron de la paire étant absorbé), ce phénomène sera classé comme « gerbe à seul secondaire » et il ne sera pas compté comme « électron arrêté dans l'écran », alors qu'en fait il y a bien eu absorption du primaire.

3. **Probabilité $P_1$ d'avoir un seul secondaire.** — Les courbes de la figure 2 représentent la valeur de $P_1 = f(E_0)$ pour trois valeurs de l'épaisseur $t$ ($E_0$, énergie du primaire).

Pour des épaisseurs de l'ordre d'une longueur de radiation, l'on voit que l'on a une probabilité non négligeable d'avoir un seul secondaire quand l'énergie du primaire varie entre 50 et 500 MeV. Ce fait est directement lié au problème des fluctuations dans le développement d'une gerbe. Aux énergies de l'ordre de 500 MeV, certaines gerbes ne se sont pas encore « développées », c'est-à-dire que le primaire n'a pas encore perdu, dans une longueur de radiation, une fraction notable de son énergie; il semble alors que, dans la plupart des cas, ce soit le primaire qui sorte de l'écran.

Quand l'épaisseur de l'écran est plus grande, suivant l'énergie du primaire, ou il est absorbé, ou il a produit une gerbe avec plusieurs secondaires, c'est-à-dire que la probabilité d'avoir un seul secondaire est faible quelle que soit l'énergie du primaire. C'est ce que montre la courbe de la figure 2 relative à $t = 3,48$ longueurs de radiation.

D'après l'aspect des trois courbes de la figure 2, on peut estimer que la probabilité d'avoir un seul secondaire quand l'épaisseur de l'écran est $t = 5$ longueurs de radiation (soit environ 2,5 cm pour le plomb), doit avoir une valeur maximum voisine de 0,15 pour un primaire d'énergie égale à 250 MeV (courbe en pointillé de la figure 2).

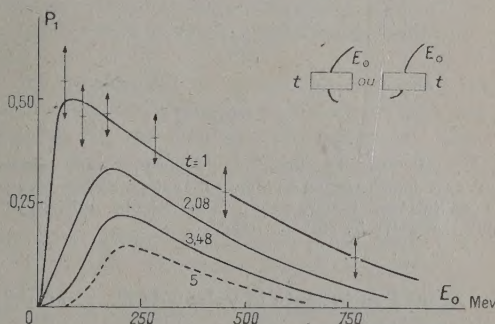



Fig. 2. — Probabilité d'avoir une seule particule ionisante sous un écran de plomb d'épaisseur $t$ (en longueurs de radiation).

$E_0$, énergie de la particule initiale (en MeV).

Ces courbes montrent que si l'on veut distinguer dans une chambre de Wilson, une particule au minimum d'ionisation d'un électron, il y a intérêt à mettre dans la chambre de Wilson un écran de plomb d'au moins 2,5 à 3 cm d'épaisseur (ou deux écrans de 1 cm d'épaisseur).

Dans ce cas, quelle que soit l'énergie de l'électron, il aura une faible probabilité de ne donner qu'un seul secondaire.

Supposons que l'on ait un grand nombre de particules, au minimum d'ionisation, d'énergie inconnue mais comprise entre $E_1$ et $E_2$, traversant un écran de plomb d'épaisseur $t$ et ne donnant qu'un seul secondaire. On peut déterminer la probabilité moyenne pour que ces particules soient des électrons ne donnant qu'un seul secondaire sous l'écran, car l'on peut écrire :

$$\int_{E_1}^{E_2} P_1(E)\,dE = P_{moy}(E_2 - E_1) \qquad (t = \text{const.}).$$

En prenant

$$E_2 = 1\,000 \text{ MeV}, \qquad E_1 = 50 \text{ MeV},$$

une intégration graphique permet de calculer

$$\int_{E_1}^{E_2} P_1(E)\,\mathrm{d}E \qquad (t = \text{const.});$$

on peut donc connaître la valeur de $P_{\text{moy}}$ pour plusieurs valeurs de $t$.

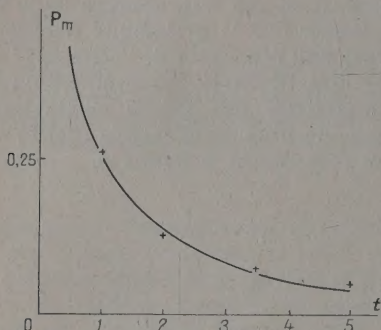



Fig. 3. — Probabilité moyenne d'avoir une seule particule ionisante sous un écran de plomb d'épaisseur $t$ (en longueurs de radiation), l'énergie de la particule initiale étant comprise entre 50 MeV et 1 BeV.

La figure 3 représente la valeur de $P_{\text{moy}}$ en fonction de l'épaisseur $t$.

La valeur de $P_{\text{moy}}$ relative à $t = 5$ est une valeur estimée car il n'a pas été fait d'expérience avec un écran d'épaisseur égale à 5 longueurs de radiation.

Les courbes de la figure 2 donnent la probabilité d'avoir un seul secondaire quelle que soit son énergie; les résultats expérimentaux permettent de connaître la probabilité pour qu'il n'y ait qu'un seul secondaire d'énergie supérieure à une valeur $E$.

Comme il est souvent utile de pouvoir distinguer un électron d'une particule au minimum d'ionisation ayant encore une certaine énergie après son passage à travers un écran, on a pris comme valeur : $E = 50$ MeV. Les courbes expérimentales relatives à $P_1(E_0)$ pour $E \geq 50$ MeV, sont tracées sur la figure 4 pour trois valeurs de l'épaisseur $t$; les figures 2 et 4 sont à la même échelle.

Les courbes de la figure 4 montrent que la probabilité d'avoir un seul secondaire d'énergie $E \geq 50$ MeV quelle que soit l'énergie du primaire est presque nulle si l'épaisseur de matière traversée est de l'ordre de 4 longueurs de radiation. C'est dans de telles conditions que l'on a le plus de chances de distinguer un électron de toute autre particule.

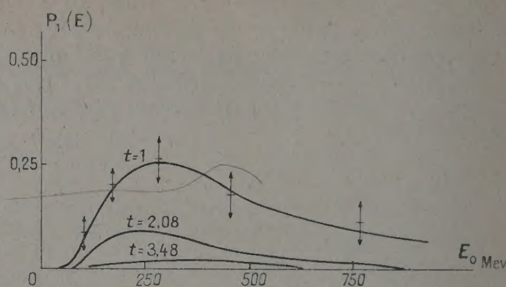



Fig. 4. — Probabilité d'avoir une seule particule ionisante d'énergie $E$ supérieure à 50 MeV, sous un écran de plomb d'épaisseur $t$ (en longueurs de radiation).

$E_0$, énergie de la particule initiale (en MeV); $E$ (en MeV).

*Remarque.* — L'étude des gerbes ne contenant qu'un seul secondaire ne permet pas de connaître la perte d'énergie du primaire dans l'écran, car le secondaire peut être aussi bien la particule initiale qu'une autre particule produite par le primaire. Il semble donc qu'il ne soit pas légitime de vouloir mesurer la perte d'énergie d'une particule qui perd de l'énergie autrement que par ionisation, par la méthode expérimentale exposée ci-dessus.

1° En effet, la perte d'énergie d'un primaire d'énergie $E_0$ est égale à $E_0$ si la particule sous l'écran est une particule qui a pris naissance *dans* l'écran.

2° La perte d'énergie d'un primaire d'énergie $E_0$ est $E_0 - E$, si, sous l'écran, la particule d'énergie $E$ est le primaire

Mais on ne peut savoir la probabilité pour que la particule sous l'écran soit encore le primaire puisque celle-ci est directement liée au problème des fluctuations, problème qui ne semble pas avoir jusqu'ici été résolu de façon satisfaisante.

Ce travail a été fait sous la direction de M. Leprince-Ringuet; nous lui demandons de trouver ici l'expression de notre reconnaissance.

Nos remerciements vont également à MM. B. Gregory, W. E. Hazen, A. Lagarrigue et C. Peyrou pour l'aide qu'ils nous ont apportée dans l'interprétation des résultats.

Manuscrit reçu le 14 septembre 1954.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Nassar S. et Hazen W. E. — *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 298.
[2] Scott W. T. et Uhlenbeck G. E. — *Phys. Rev.*, 1942, **62**, 497.

# INFLUENCE DES LIQUIDES HYDROPHILES SUR LA GÉLATINE DES ÉMULSIONS PHOTOGRAPHIQUES UTILISÉES EN PHYSIQUE NUCLÉAIRE

Par L. VIGNERON, Mme J. GÉNIN et R. CHASTEL,

Laboratoire de Physique et Chimie nucléaires du Collège de France.

**Sommaire.** — Des émulsions nucléaires imprégnées d'eau ont été séchées à l'air, par le vide ou par immersion dans un liquide hydrophile tel que l'acétone. Dans ces dernières plaques, on constate que les dimensions des traces de particules $\alpha$ subissent des perturbations importantes qui s'interprètent si l'on admet qu'une émulsion photographique quelconque déshydratée par un liquide prend une structure poreuse. Cette structure poreuse reste stable à sec, elle est détruite si l'on fait gonfler la gélatine dans l'eau. Par ailleurs, l'existence des pores a été confirmée par des expériences de pesée.

Pour faire pénétrer des ions, radioactifs ou non, dans une émulsion nucléaire, on opère souvent en immergeant celle-ci dans une solution ionique convenable. Ensuite, il faut sécher cette émulsion humide, tout en conservant intégralement ses propriétés photographiques.

Plusieurs procédés peuvent être employés :

1° Le séchage à l'air : ce procédé est lent et, pour une émulsion épaisse de 100 $\mu$, il faut 1 à 2 h suivant le degré hygrométrique de l'air ambiant et son agitation; il faut bien davantage pour des émulsions plus épaisses;

2° Le séchage sous vide : ce procédé est plus rapide, une émulsion épaisse de 100 $\mu$ sèche en 10 à 15 mn;

3° Le séchage par les liquides hydrophiles (alcool, acétone, dioxane, etc.). L'émulsion humide est plongée dans le liquide, on constate qu'elle sèche plus rapidement encore que dans le procédé sous vide.

Séchée à l'air ou au vide, l'émulsion retrouve son état initial (sous réserve qu'une partie de la glycérine incorporée comme plastifiant s'est dissoute et a été perdue pendant l'immersion dans la solution aqueuse d'imprégnation).

*Au contraire, nous avons constaté que le séchage par les liquides hydrophiles ne restitue pas à l'émulsion son état initial.*

A. **Dimensions des traces dans les émulsions traitées par les liquides hydrophiles.** — Pensant qu'un tel procédé n'avait pas d'influence spéciale, nous avions utilisé l'acétone pour accélérer le séchage d'une série de plaques imprégnées que nous observions ensuite, avec un faible grossissement et sans mesure des longueurs des traces, dans des expériences impliquant seulement un dénombrement des « étoiles radioactives » et des traces isolées.

Une de ces plaques fut occasionnellement prêtée à Mme Joliot-Curie qui l'observe avec un grossissement plus fort et nous signala que les traces horizontales des $\alpha$ de Ra $C'$ mesuraient 65 $\mu$ environ (au lieu de 38 $\mu$ pour des plaques $C_2$ séchées à l'air). Cette remarque de Mme Joliot-Curie est donc à l'origine du présent travail et nous l'en remercions bien vivement.

Nous vérifiâmes qu'un séchage imparfait n'était pas la cause de l'allongement observé. L'influence de l'acétone devant être mise en cause, de nouvelles plaques furent préparées, dans diverses conditions, pour en faire une étude systématique.

Soit une trace AB, observée dans une plaque fixée, soit AH sa composante horizontale (parallèle au verre), soit HB sa composante verticale (perpendiculaire au verre). Appelons $x$ la mesure de AH, $z$ la mesure de HB, les unités de mesures n'étant pas nécessairement les mêmes dans le sens horizontal et dans le sens vertical.

L'un de nous (1) a montré que, prenant un groupe monocinétique de rayons $\alpha$, portant sur un graphique en $x^2$, $z^2$, les points figuratifs des différentes traces d'inclinaison quelconque, ces points se groupent au voisinage d'une droite. Il a montré également (1) que cette droite D est plus facile à tracer si plusieurs points figuratifs voisins sont remplacés par leur centre de gravité.

Trois plaques C2 ont été plongées 30 mn dans une solution d'un sel de radium. La plaque témoin, A, a été séchée à l'air; la plaque B a été séchée par immersion pendant 30 mn dans l'alcool, la plaque C a été séchée par immersion 30 mn dans l'acétone.

Pendant une semaine, les $\alpha$ monocinétiques du radium ont été émis au sein de ces trois plaques sèches. Ensuite nous avons révélé, fixé, et fait les mesures.

La figure 1 montre les trois droites D obtenues. On peut faire les remarques suivantes :

1° Les trois droites coupent l'axe des $X = x^2$ en des points très différents : *le séchage par les liquides hydrophiles allonge les dimensions horizontales des traces, l'acétone produisant un allongement plus grand que l'alcool*;

2° Par contre, dans la limite de la précision expérimentale, les trois droites D coupent l'axe

(1) L. VIGNERON, *J. Physique Rad.*, 1949, **10**, 305.

des $Z = z^2$ au même point : *le traitement par les liquides hydrophiles est donc sans influence sur la dimension verticale des traces.*

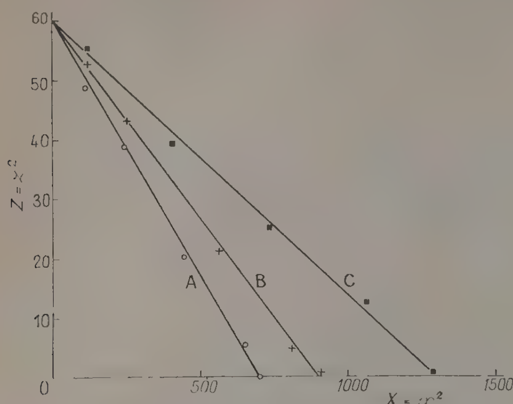



Fig. 1.

Nous avons également déterminé pour les plaques A, B, C, les histogrammes des parcours des traces horizontales (*fig.* 2). On peut constater que la dispersion relative des parcours est plus grande dans les plaques traitées par les liquides, ce qui peut être dû à une fluctuation résultant des trous traversés (*voir* plus loin, § B); il est possible aussi que l'effet de l'acétone ou de l'alcool varie avec la profondeur quond on s'enfonce dans la couche d'émulsion. Nous n'avons pas étudié ce point.

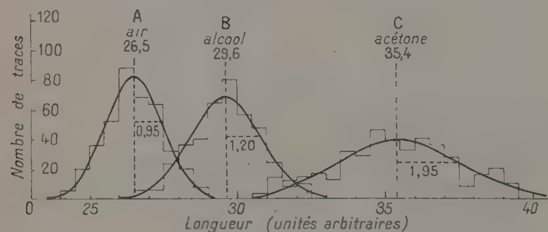



Fig. 2.

L'allongement observé pourrait dépendre également du degré d'hydratation de l'émulsion et de la température du bain déshydratant. Il n'est pas, non plus, nécessairement le même si l'on plonge la plaque à déshydrater directement dans l'alcool ou l'acétone purs ou si on la fait passer successivement dans plusieurs bains constitués par des solutions aqueuses d'alcool ou d'acétone, de concentrations croissantes.

L'effet signalé ne nous paraît pas une propriété spéciale de l'alcool ou de l'acétone, nous l'avons noté aussi avec le dioxane. Il faut donc s'attendre à l'observer, avec plus ou moins d'intensité, chaque fois qu'un liquide hydrophile sera utilisé pour déshydrater une émulsion.

Nous n'avons pas étudié systématiquement l'influence des différents facteurs susceptibles de faire varier quantitativement l'effet d'allongement observé sur les traces nucléaires. Toutefois, qualitativement, *on observe toujours les phénomènes que nous décrivons.*

Nous les signalons donc pour éviter les erreurs qui pourraient être dues à l'emploi inconsidéré d'un liquide hydrophile pour accélérer le séchage des émulsions utilisées dans des expériences de physique nucléaire.

B. **Interprétation des faits expérimentaux précédents.** — Pour interpréter nos résultats, nous avons été amenés à l'explication suivante, schématisée par la figure 3.

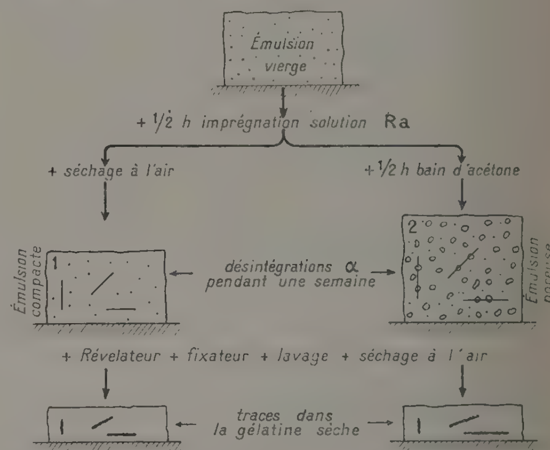



Fig. 3.

*Quand on plonge l'émulsion humide dans le liquide hydrophile, celui-ci la déshydrate mais, de plus, l'émulsion prend une structure en « éponge ». A la sortie du bain déshydratant, le liquide qui remplit les « trous » s'évapore et ceux-ci sont simplement remplis d'air.*

*Cette structure poreuse reste stable à sec. Elle est immédiatement détruite si l'on mouille à nouveau l'émulsion. Un nouveau séchage à l'air ou au vide aboutit à une émulsion compacte, sans trous.*

A l'examen microscopique, les traces obtenues dans les émulsions déshydratées par les liquides ne se différencient pas notablement des traces obtenues dans les émulsions séchées à l'air. On peut en déduire que la dimension moyenne des trous ne dépasse certainement pas 0,5 $\mu$. Il se peut que la dimension des trous soit bien inférieure à cette limite et soit de l'ordre de grandeur des dimensions intermoléculaires; il s'agirait alors d'un écartement des chaînes formées par les liaisons chimiques dans les macromolécules de la gélatine; nos expériences ne permettent pas de conclure sur ce point.

Considérons une certaine masse d'émulsion vierge, formée de gélatine, d'halogénures et d'un peu de glycérine; celle-ci part presque totalement à l'imprégnation dans l'eau. Après séchage à l'air, le volume est

$$V_1 = V_g + V_h.$$

Considérons une masse égale d'émulsion vierge, mais cette fois déshydratée à l'acétone. Il faut tenir compte du volume, $V_t$, des trous, le volume total est alors

$$V_2 = V_g + V_h + V_t.$$

L'adhérence verre-émulsion impose le maintien des dimensions horizontales. L'émulsion 2, déshydratée, est donc plus épaisse que l'émulsion 1, séchée à l'air ou au vide.

Les coefficients d'affaissement de ces deux émulsions diffèrent : en effet, après révélation, fixage, lavage et séchage final à l'air les deux émulsions ont la même épaisseur, le volume étant dans les deux cas réduit au volume, $V_g$, de la gélatine.

Considérons un rayon $\alpha$ dont le parcours est $l_1$ s'il se produit au sein de l'émulsion compacte séchée à l'air. L'émulsion poreuse a un pouvoir d'arrêt moindre, car elle est moins dense, à cause des trous. Si le même $\alpha$ s'était produit dans l'émulsion poreuse, comme l'air remplissant les trous a un pouvoir d'arrêt 1800 fois plus faible que celui de l'émulsion C2, nous pouvons le tenir pour nul, le parcours aurait été plus grand que $l_1$, soit

$$l_2 = l_1 \frac{V_g + V_h + V_t}{V_g + V_h}.$$

Si les $\alpha$ ont été émis horizontalement, les opérations de développement conservant les dimensions horizontales, la trace dans l'émulsion traitée à l'acétone, a une longueur $l_2$ supérieure à la longueur $l_1$ de la trace obtenue avec l'émulsion compacte. Nous interprétons donc bien l'allongement expérimentalement observé, pour des traces horizontales, dans le cas des plaques déshydratées par les liquides.

Supposons maintenant que les $\alpha$ aient été émis verticalement. Pour avoir la dimension verticale des traces, il faut tenir compte de la réduction de volume au cours des opérations de développement. Dans le cas de l'émulsion compacte, la trace verticale a comme longueur

$$l'_1 = l_1 \frac{V_g}{V_g + V_h}.$$

Dans le cas de l'émulsion poreuse, la trace verticale a comme longueur

$$l'_2 = l_2 \frac{V_g}{V_g + V_h + V_t}.$$

Mais, un peu plus haut, nous avions exprimé $l_2$ en fonction de $l_1$. Portant cette valeur dans l'expression ci-dessus, nous avons

$$l'_2 = l_1 \frac{V_g + V_h + V_t}{V_g + V_h} \frac{V_g}{V_g + V_h + V_t} = l_1 \frac{V_g}{V_g + V_h} = l'_1.$$

Nous interprétons donc bien l'égalité expérimentalement observée entre les dimensions verticales, $l'_2$ et $l'_1$, des traces dans des plaques, indépendamment du procédé employé pour les sécher.

Les traces de rayons $\alpha$ nous ont permis de faire des mesures commodes; le phénomène de porosité que nous avons ainsi expérimentalement mis en évidence existe évidemment pour n'importe quelle émulsion photographique : les émulsions utilisées en Physique nucléaire ne se distinguent, en effet, pas fondamentalement des autres par leur composition.

C. **Confirmation directe du caractère poreux des émulsions traitées à l'acétone.** — Par des expériences de pesée, nous avons cherché à confirmer directement les conclusions, concernant la porosité des émulsions, que nous avions déduites des mesures des traces de particules $\alpha$.

1° Nous avons pris une plaque Ilford C2 dont la couche d'émulsion avait une épaisseur voisine de 100 $\mu$. La plaque a été pesée plusieurs fois pendant l'expérience; à la fin de celle-ci, l'émulsion a été enlevée et le verre pesé : nous pouvons donc donner, en milligrammes par centimètre carré, le poids de l'émulsion aux différents moments de l'expérience. Le déroulement de celle-ci est représenté par la figure 4 (à droite de cette figure, la portion CD de la courbe est représentée agrandie).

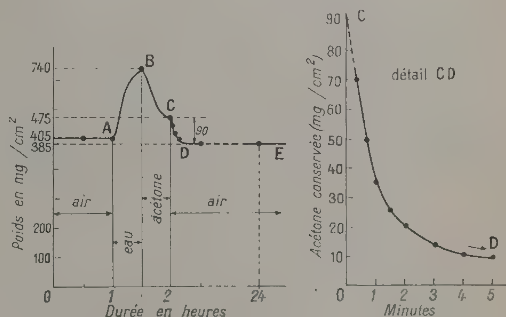


Fig. 4.

Vierge, l'émulsion pèse 405 mg/cm² [point A, (*fig.* 4)]. Après un séjour de 30 mn dans l'eau, le poids passe à 740 mg/cm² (point B). La plaque est alors sortie de l'eau et immédiatement immergée dans un bain déshydratant d'acétone, dans lequel elle séjourne 30 mn; à ce moment, le poids est réduit à 475 mg/cm² (point C). Il reste donc un excès de poids; la plaque étant à l'air, cet excès disparaît en quelques minutes (portion CD de la courbe), le poids se fixe à 385 mg/cm² et ne varie plus.

La différence, 20 mg/cm², entre le poids au début et à la fin de l'expérience, correspond au départ de la glycérine qui s'est dissoute pendant l'immersion dans l'eau.

Portons notre attention sur la portion CD. L'excès de poids constaté en C, soit $90 \pm 5$ mg/cm² ne peut être dû à une déshydration imparfaite : l'évaporation, à l'air libre, d'un poids d'eau analogue prendrait plus d'une heure; or l'excès constaté disparaît en quelques minutes. Il ne peut s'agir non plus d'acétone mouillant extérieurement la plaque car, en C, au sortir du bain d'acétone, nous avions pris la précaution d'essuyer la plaque avec un papier buvard fin. La seule interprétation possible de la décroissance CD est la suivante :

A la sortie du bain d'acétone, *en* C, *l'émulsion conserve dans ses pores* $90 \pm 5$ *mg/cm² d'acétone*, soit à peu près le quart du poids d'émulsion vierge. La grande volatilité de l'acétone explique son évaporation rapide et la disparition de l'excès de poids en quelques minutes.

2° Nous avons pris une plaque C2, 100 $\mu$, identique à la précédente, rendue poreuse par le même traitement (30 mn dans l'eau suivi de 30 mn dans l'acétone). Après un repos de 24 h, nous l'avons plongée 30 mn dans un bain d'acétone.

Au sortir de ce bain, nous avons constaté que le poids avait augmenté de $35 \pm 5$ mg/cm², cet excès s'évaporant et disparaissant en quelques minutes. On remarquera que la quantité d'acétone réabsorbable dans les pores est moindre que celle, $90 \pm 5$ mg/cm², qui était présente au sortir du bain de déshydratation; ceci peut être dû à l'une ou l'autre des causes suivantes : resserrement des pores lorsque l'acétone présente en C s'est évaporée, présence d'air dans les pores formant des bulles gênant une nouvelle pénétration.

Cette expérience montre, de toute façon, qu'une plaque rendue poreuse par un traitement convenable reste poreuse tant qu'on la garde à sec.

3° Il fallait nous assurer que l'acétone ne pénètre pas dans une émulsion compacte, nous avons donc préparé deux plaques témoins, l'une d'émulsion vierge, l'autre privée de sa glycérine par un séjour de 30 mn dans l'eau suivi par un séchage de 24 h à l'air libre. Ces deux émulsions compactes ont été immergées pendant 30 mn dans un bain d'acétone. A la sortie de ce bain, aucune variation de poids supérieure à 1 mg/cm² n'a pu être constatée.

*Ces trois expériences de pesée nous paraissent confirmer pleinement le caractère poreux des émulsions déshydratées par les liquides hydrophiles.*

Manuscrit reçu le 4 août 1954.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 16, MARS 1955, PAGE 182.

# ÉTUDE, AU PHOTOMULTIPLICATEUR, DES SCINTILLATIONS PRODUITES DANS UN ÉCRAN DE SULFURE DE ZINC PAR DES PARTICULES $\alpha$

Par J. P. ANTHONY,

Laboratoire de Recherches physiques sur les rayons X
et la Physique atomique, Paris.

**Sommaire.** — On étudie les scintillations par les impulsions de tension qu'elles créent sur l'électrode collectrice du photomultiplicateur, à l'aide d'un discriminateur à seuil. De la variation de forme du spectre intégral lorsque l'on modifie la constante de temps du circuit de fuite de l'électrode collectrice, on déduit la durée des scintillations induites dans ZnS (Ag, Ni). On trouve pour le temps de déclin : $\tau \sim 3.10^{-6}$ s.

On étudie ensuite la variation de l'efficacité de l'écran avec le parcours et la variation de la réponse relative avec le parcours et l'énergie des particules $\alpha$. Ces résultats sont en accord avec ceux que prévoit la théorie de Birks.

Enfin on montre que les photomultiplicateurs EMI 5311 sont linéaires même pour des impulsions dont la hauteur approche la différence de potentiel entre dynodes.

**1. Appareillage utilisé.** — Les particules $\alpha$, émises par une préparation mince de polonium sur argent, frappent un écran de sulfure de zinc, à 1 g/dm² activé à l'argent et contenant des traces de nickel.

Dans toutes nos expériences, l'écran, de 30 mm de diamètre, est placé à 3 mm de la photocathode du multiplicateur d'électrons utilisé, qui est du type EMI 5311. Les dynodes de ce photomultiplicateur sont polarisées par un pont constitué de résistances de 2,7 M$\Omega$ ; les quatre dernières sont découplées par des capacités de 560 pF.

La tension négative pour le photomultiplicateur est fournie par une alimentation stabilisée du type CEA, 2 500 V. Elle est contrôlée en permanence par un voltmètre à 20 000 $\Omega$V$^{-1}$.

Les impulsions de tension recueillies sur l'élec-

trode collectrice sont suffisamment grandes pour être discriminées sans amplification préalable.

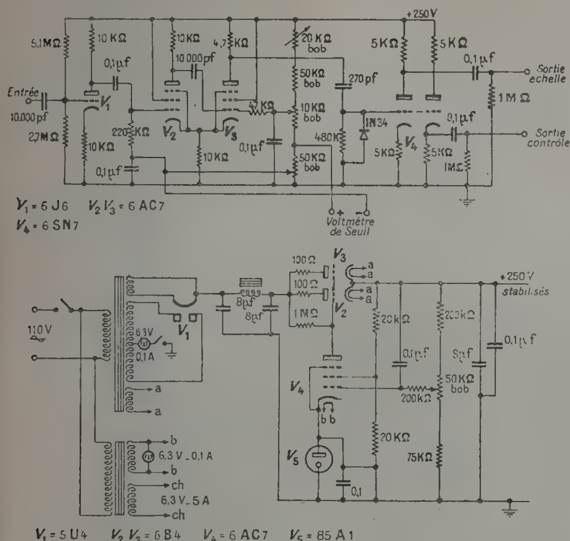



Fig. 1. — Alimentation stabilisée et discriminateur.

La partie électronique du montage (*fig.* 1) se compose d'une déphaseuse symétrique et d'un discriminateur à seuil analogue à celui décrit par K. I. Roulston [1]. Déphaseuse et discriminateur

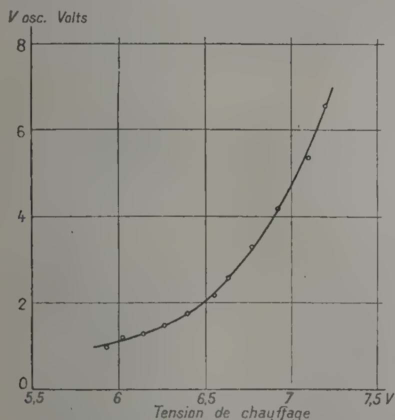



Fig. 2. — Variation du seuil d'oscillation du trigger avec la tension de chauffage des filaments.

sont alimentés en + 250 V stabilisés par une alimentation du type décrit par R. Génin [2]. La tension de chauffage n'est pas stabilisée. Nous avons constaté que le seuil d'auto-oscillation de la bascule était très sensible aux variations de cette tension (*fig.* 2). Pour tenir compte de la dérive lente de ce seuil, on fait le réglage de telle façon que la limite d'accrochage se produise, non lorsque le voltmètre de contrôle indique zéro, mais lorsqu'il donne une indication $v_0$ de quelques volts. Il suffit de retrancher $v_0$ de la lecture faite sur le voltmètre, pour obtenir la taille $V$ de l'impulsion. Entre deux mesures successives, on vérifie $v_0$. Cette méthode s'est révélée très satisfaisante à l'usage.

Nous avons constaté ultérieurement que l'on pouvait en partie supprimer la dérive du seuil en utilisant pour la bascule une double pentode EFF 51.

Les impulsions de sortie du discriminateur sont envoyées, après déphasage, sur une échelle de 100, type CEA/CH 49.

## 2. Étude de la forme et de la durée des scintillations produites dans ZnS (Ag, Ni).

— Nous avons utilisé notre installation pour vérifier la théorie du fonctionnement du photomultiplicateur, faite par P. Leuba [3].

D'après cette étude, il ressort que la taille des impulsions de tension recueillies sur l'électrode collectrice, $u$, est fonction :

*a.* de la loi d'émission des charges par la dernière dynode en fonction du temps;

*b.* du rapport $\frac{RC}{T}$, $RC$ étant la constante de temps du circuit de fuite du photomultiplicateur et $T$ caractérisant la durée de la scintillation.

Expérimentalement, on agira sur $RC$ en modifiant la résistance de fuite du photomultiplicateur, $\rho$. On peut montrer que, si l'on appelle $r$ la résistance équivalente aux deux résistances de polarisation de la grille d'entrée du tube déphaseur, et $\gamma$ la somme des capacités parasites du circuit d'entrée, on a :

$$RC = \frac{\rho r}{\rho + r} \gamma.$$

Pour chaque valeur de $RC$, on trace le spectre intégral des impulsions données par les scintillations de l'écran sous l'impact des particules $\alpha$ d'une préparation mince de polonium ($E_\alpha = 5{,}3$ MeV). Chaque spectre sera caractérisé par la hauteur moyenne des impulsions, $\overline{U}$. En raison du gain de la déphaseuse, la hauteur d'une impulsion est liée au seuil de discrimination $V$ par la relation

$$u = 1{,}375\, V.$$

Provisoirement nous caractérisons les spectres par leur seuil moyen, $V$.

Nous avons fait varier $\rho$ dans les limites suivantes :

19,6 kΩ à 10,6 MΩ, avec, pour résistances de polarisation : 2,7 et 5,1 M ;

0,1036 MΩ à 63,5 MΩ, avec, pour résistances de polarisation : 15,7 et 33,9 MΩ.

Les résultats expérimentaux sont les suivants :

| $\rho$(MΩ). | $R$(MΩ). | $\overline{V}$(V). |
|---|---|---|
| 1re *série* : $r = 1,76$ MΩ. | | |
| 10,6 | 1,513 | 46,5 |
| 5,5 | 1,335 | 46,5 |
| 3,45 | 1,167 | 46,5 |
| 1,0975 | 676,2 | 38 |
| 557,6 | 423,2 | 33 |
| 327,6 | 276,4 | 31 |
| 103,6 | 98 | 21,5 |
| 78 | 74,8 | 18,3 |
| 49,8 | 48,5 | 12,3 |
| 19,6 | 19,4 | 6 |
| 2e *série* : $r = 10,73$ MΩ. | | |
| 63,5 | 9,18 | 59,5 |
| 10,6 | 5,32 | 55,5 |
| 1,3 | 1,16 | 46,3 |
| 0,1036 | 0,1027 | 22 |

Pour exploiter ces résultats, il apparaît avantageux de tracer le graphique log $V$ en fonction de log $R$, car seules les quantités $V$ et $RC$ sont accessibles à l'expérimentation, $V_m(\infty)$ et $\frac{RC}{T}$ étant à déterminer.

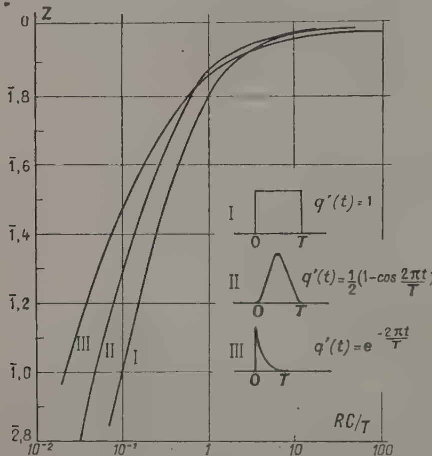



Fig. 3*a*. — Variation de la hauteur des impulsions avec la constante de temps de sortie pour trois lois d'arrivée des charges.

On amène ensuite en coïncidence les points expérimentaux, portés dans le système de coordonnées log $R$, log $\overline{V}$ avec l'une des courbes $Z\left(\frac{RC}{T}\right)$

$$Z = \log \frac{V_m\left(\frac{RC}{T}\right)}{V_m(\infty)} = f_{q'}\left(\frac{RC}{T}\right).$$

On constate alors [4], dans la limite de précision des mesures (*fig.* 3) :

*a*. que la courbe qui convient le mieux est celle obtenue en admettant que la scintillation s'établit quasi-instantanément, en fonction du temps, puis décroît comme $\exp\left[-2\pi\frac{t}{T}\right]$;

*b*. que la coïncidence s'obtient en amenant, par translations parallèles aux axes, le point de coordonnées

$$\log \overline{V} = 1,795 \pm 0,005, \qquad R = 1 \text{ M}\Omega$$

du graphique expérimental sur le point de coordonnées

$$Z = 0, \qquad \frac{RC}{T} = 1,17 \pm 0,07$$

du réseau des courbes $Z\left(\frac{RC}{T}\right)$.

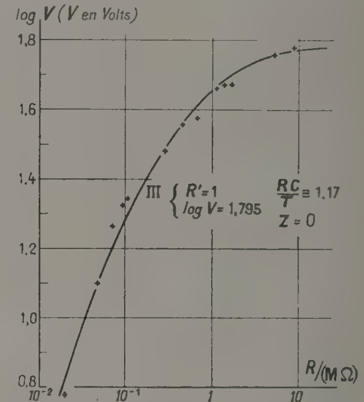



Fig. 3*b*. — Variation expérimentale de la hauteur moyenne des impulsions avec $R$.

Il en résulte, pour les quantités inconnues, les valeurs :

$$\log \overline{V}(\infty) = 1,795 \pm 0,005, \qquad \overline{V}(\infty) = 62,4 \pm 0,8 \text{ V},$$

soit une hauteur réelle d'impulsions $\overline{u}(\infty) = 86 \pm 1$ V

$$T = \frac{RC}{1,17} = \frac{10^6.20.10^{-11}}{1,17} = (1,70 \pm 0,10).10^{-5} \text{ s.}$$

La période de décroissance de la fluorescence s'en déduit par

$$T_{\frac{1}{2}} = \frac{\text{Log } 2}{2\pi} T \simeq 2.10^{-6} \text{ s} \quad \text{à 6 pour 100 près.}$$

C'est la durée nécessaire pour réduire à la moitié de sa valeur initiale une excitation lumineuse de l'écran.

On peut définir le temps de déclin (sa vie moyenne) qui sera la quantité

$$\tau = \frac{T_{\frac{1}{2}}}{\text{Log } 2} \sim 3.10^{-6} \text{ s} \quad \text{à 6 pour 100 près.}$$

Cette quantité semble plus généralement employée que la précédente, lorsque la scintillation suit une

loi de décroissance exponentielle (*cf.* B. Hahn et J. Rossel [5]).

Ce résultat est en bon accord avec l'indication de H. Kallmann [6] ($< 10^{-5}$ s).

La durée relativement longue de la fluorescence vis-à-vis du temps de résolution du dispositif expérimental justifie l'approximation qui a été faite en négligeant ce dernier temps dans l'interprétation des résultats.

*Remarques.* — 1° Nous avons pris, pour le calcul de *RC* la valeur de 20 pF pour la capacité, compte tenu des résultats suivants :

— Capacités parasites de l'électrode collectrice par rapport aux autres dynodes et au blindage du photomultiplicateur : 11 pF (mesurée);

— Capacités parasites de la grille du tube d'entrée (6J6) par rapport à la cathode et à l'anode : 3,8 pF (fournie par le constructeur);

— Capacité parasite de câblage : 5 pF (estimée).

2° De la valeur de $V_\infty$, on peut déduire le coefficient d'atténuation des impulsions électriques recueillies sur l'électrode collectrice en fonction de la résistance effective de fuite, *R*. Cette donnée, jointe au gain de l'appareillage électronique de mesure, permet de déterminer la hauteur vraie des impulsions de tension sur l'électrode collectrice.

**3. Variation de l'efficacité de l'écran avec le parcours restant des particules $\alpha$.** — Soit $N_0$ le nombre total de particules détectées par seconde. On obtiendra, expérimentalement, cette quantité en extrapolant le spectre intégral pour le seuil nul. On constate que, à parcours restant égal, cette quantité est indépendante de la tension appliquée entre dynodes, même lorsque cette tension varie dans de très larges limites. Dans nos expériences, la tension totale appliquée au photomultiplicateur variait de 1000 à 2 200 V, soit une différence de potentiel entre dynodes allant de 83 à 183 V.

Par contre, $N_0$ varie lorsque l'on modifie le parcours restant *R* des particules.

Dans ces conditions, il semble logique d'admettre que la variation de $N_0$ avec *R* est due à la structure hétérogène de l'écran, celui-ci étant constitué d'une dispersion de ZnS, addtionné de traces de Ag et Ni dans du nitrate de cellulose, à raison de 10 mg/cm² et, par suite, que cette variation, traduisant la probabilité qu'a une particule $\alpha$ d'exciter un grain de ZnS, est indépendante des conditions de travail du photomultiplicateur.

L'écran a une épaisseur suffisante pour arrêter toutes les particules (*fig.* 4).

Soit $n_0$ le nombre de particules $\alpha$ qui frappent l'écran par seconde et $\lambda(x)$ la probabilité pour une particule d'exciter un centre par unité de parcours.

Le nombre de particules ne donnant pas de scintillation pendant leur trajet de 0 à $x$ est $n_0 \exp(-\lambda x)$. La probabilité, pour une particule de parcours *R* (dans le nitrate de cellulose), de s'arrêter après un parcours $x$, par suite des fluctuations, peut se représenter par la loi de Gauss

$$p(x) : \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}} e^{\frac{x - R^2}{\alpha^2}}$$

et, par suite, le nombre de particules ne donnant pas de scintillation dans la tranche comprise entre les parcours $x$ et $x + \mathrm{d}x$ est :

$$\frac{n_0}{\alpha\sqrt{\pi}} e^{-\lambda x} \exp\left[-\frac{(x-R)^2}{\alpha^2}\right] \mathrm{d}x.$$

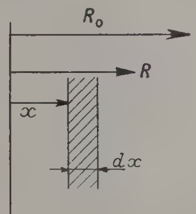



Fig. 4.

Donc, si l'on envoie $n_0$ particules par seconde, de parcours restant *R*, on en comptera *n*, tel que :

$$n = n_0 \left\{ 1 - \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \exp\left[-\lambda x - \frac{(x-R)^2}{\alpha^2}\right] \mathrm{d}x \right\}$$

puisque l'écran est infiniment épais. L'intégration de cette formule donne :

$$n = n_0 \left\{ 1 - \exp\left[-\lambda\left(R - \frac{\lambda\alpha^2}{4}\right)\right]\right\}$$

que nous pouvons écrire en première approximation :

$$n = n_0 \{1 - \exp(-\lambda R)\},$$

car $\alpha$ est de l'ordre de 0,06 cm (I. Curie) [7].

En toute rigueur, nous aurions dû écrire, dans le calcul précédent, que $\lambda$ était fonction de $x$ en raison, d'une part, de la variation de la densité en grains avec la cote, et, d'autre part, de la variation du pouvoir ionisant de la particule le long de son parcours. Mais pour l'intégration, on est amené à expliciter la fonction $\lambda(x)$. Le plus simple est de prendre

$$\lambda(x) = \lambda = \text{const.}$$

Nous verrons que l'expérience confirme cette hypothèse.

Dans une première série d'expériences, nous avons fait varier *R* en modifiant la distance source-écran, dans l'air, à la pression atmosphérique. La source, montée sur une vis micrométrique permettant de déterminer *R* à 0,01 mm près, est placée derrière un canaliseur de 4,01 mm d'épaisseur, constitué de 260 trous de 0,5 mm de diamètre, parallèles et disposés aux sommets d'un réseau hexagonal. De la sorte, le parcours restant pouvait être ajusté entre 0 et 34,54 mm d'air TPN.

Les résultats de cette série d'expériences ont

montré que la loi ci-dessus était vérifiée pour les faibles parcours dans l'air, mais non pour les grands, en raison de la variation des angles solides avec la distance source-écran. Dans une note [8], nous avons donné une relation empirique représentant l'ensemble des résultats.

La seconde série de mesures a été faite avec une géométrie fixe; source et écran sont disposés aux extrémités d'une chambre cylindrique de 150 mm de longueur. Ce cylindre est fermé, à son extrémité inférieure, par une lame de plexiglass, optiquement polie, de 3 mm d'épaisseur et qui est en contact avec la photocathode. L'écran, maintenu sur l'autre face de cette lame, est circulaire et a même diamètre que la photocathode, le faisceau de particules $\alpha$ est délimité par deux diaphragmes circulaires de 10 mm de diamètre et situés à 20 et 120 mm de la source. On fait varier $R$ en modifiant la pression dans la chambre.

Avec une très bonne approximation, on vérifie que la variation de $N(R)$ avec $R$ suit la loi

$$N(R) = N_\infty [1 - e^{-\lambda R}] \quad (\textit{fig. } 5).$$

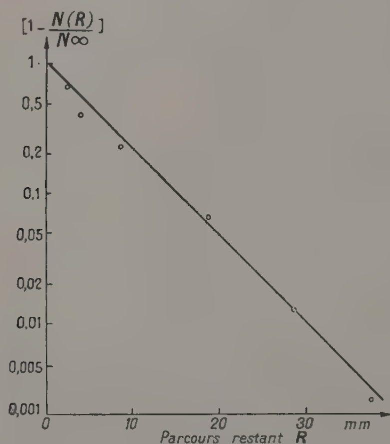



Fig. 5. — Variation de l'efficacité de l'écran avec le parcours restant des particules $\alpha$.

$N_\infty$ est le nombre de particules que l'on détecterait si le parcours des $\alpha$ dans l'écran était infini. On le détermine par approximations successives.

$\lambda$ est la probabilité d'émission de photons de fluorescence par unité de parcours. $\frac{1}{\lambda}$ qui a les dimensions d'une longueur est donc la distance moyenne entre deux centres excités par la même particule.

Avec l'écran utilisé, on trouve, pour moyenne de six mesures :

$$\frac{1}{\lambda} = 6,6 \pm 0,4 \text{ mm d'air équivalents.}$$

4. **Influence de la différence de potentiel entre dynodes sur la linéarité et le gain du photomultiplicateur.** — A une excitation lumineuse donnée, correspond un spectre d'impulsions recueillies sur l'électrode collectrice. Lorsque la moyenne des hauteurs maxima de ces impulsions est proportionnelle au nombre total de photons émis par la scintillation, nous dirons que le photomultiplicateur est linéaire. Dans ces conditions, le rapport des moyennes des hauteurs d'impulsions relatives à deux excitations lumineuses est indépendant de la tension appliquée. Nous nous proposons d'abord d'établir cette dernière propriété.

L'excitation lumineuse est repérée dans notre cas par le parcours restant $R$ de la particule $\alpha$ dans l'écran.

Cette convention est justifiée par le fait que la géométrie est fixe. La moyenne des hauteurs d'impulsion est mesurable par deux procédés indépendants :

*a.* Déterminer le spectre intégral des impulsions de sortie avec un discriminateur à seuil

$$N_R = f(u);$$

*b.* Mesurer le courant de fuite après avoir intégré les impulsions par un circuit $RC$

$$I = g(R).$$

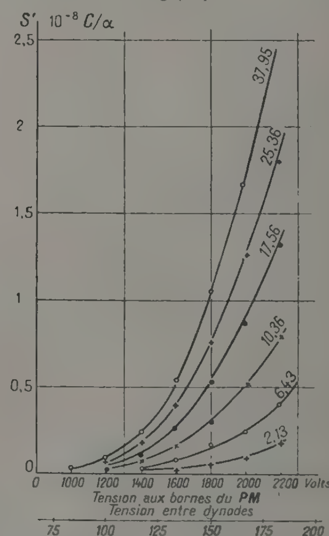



Fig. 6. — Variation de la réponse relative avec la différence de potentiel aux bornes du photomultiplicateur pour diverses excitations.

Ces mesures sont répétées pour différentes tensions appliquées entre dynodes, $v$ (*fig.* 6). Dans nos expériences, nous avons fait varier $v$ de 83 à 183 V pour la mesure de $I(R)$ et de 100 à 183 V pour le tracé des spectres.

Considérons les spectres intégraux obtenus pour un parcours restant donné, et pour deux valeurs $v_1$ et $v_2$ de la tension entre dynodes. On constate que

ces spectres fournissent la même valeur $N_0$ à l'origine, quand le seuil de discrimination $u$ tend vers zéro, puis, que pour une valeur $N$ donnée, les tailles des impulsions individuelles sont des fonctions croissantes de $v$.

Nous pouvons définir le gain relatif du photomultiplicateur comme étant le rapport des deux seuils correspondant à une même valeur de $N$. Soit $g$ ce rapport et $G(v)$ le gain pour la tension $v$. On peut écrire :

$$g_{v_1}(v_2) = \frac{G(v_2)}{G(v_1)} = \frac{u(v_2)}{u(v_1)}.$$

Si, pour un parcours restant donné (c'est-à-dire pour une excitation lumineuse donnée), le photomultiplicateur est linéaire, les spectres intégraux correspondants à $v_1$ et $v_2$, pour un même parcours restant, doivent se déduire l'un de l'autre par affinité orthogonale.

Si, au contraire, pour une certaine hauteur d'impulsion, il apparaît une saturation, la taille mesurée des impulsions $u(v_2)$ sera inférieure à celle que l'on attendrait, $g\,u(v_1)$.

Pour faire cette vérification, nous avons pris pour spectres de référence ceux obtenus pour $v = 133$ V et coupé les spectres intégraux par les horizontales

$$N = \frac{1}{4} N_0, \qquad N = \frac{1}{2} N_0 \qquad \text{et} \qquad N = \frac{3}{4} N_0.$$

On ne constate pas de déviation systématique autour des valeurs moyennes, ce qui conduit à éliminer une déformation des spectres due à un défaut de linéarité, même pour des impulsions individuelles de grande taille, puisque, pour une différence de potentiel entre dynodes supérieure à 130 V, on obtient aisément des impulsions correspondant à $u = 80$ V (soit une taille réelle de l'impulsion de l'ordre de 110 V).

Avec $v_1 = 133$ V, les résultats de ces mesures sont les suivants :

| $v_2$ (V/étage). | Nombre de mesures. | Gain relatif moyen. | Erreur (pour 100) maximum. | Erreur (pour 100) probable. |
|---|---|---|---|---|
| 100........ | 15 | 0,165 | ±13 | ±11 |
| 117........ | 12 | 0,431 | ±7 | ± 3,5 |
| 133........ | – | 1,000 | – | – |
| 150........ | 10 | 1,87 | ±4 | ± 0,7 |
| 167........ | 7 | 3,30 | ±3 | ± 1,5 |
| 183........ | 5 | 4,75 | ±2 | ± 0,4 |

Nous avons défini un écart probable pour éliminer quelques mesures aberrantes, visiblement dues au tracé des spectres. Cet écart a été choisi tel qu'il détermine, de part et d'autre de la valeur moyenne, une bande contenant les deux tiers des résultats expérimentaux.

Seuls les spectres obtenus pour $v = 100$ V présentent des écarts assez grands. Ils correspondent à des seuils de discrimination faibles entraînant une erreur relative plus élevée.

Il reviendrait au même de calculer les rapports des courants de fuite correspondant aux diverses excitations. On peut constater, aux erreurs de mesure près, que l'on a :

$$g_{v_1}(v_2) = \frac{I(v_2)}{I(v_1)}.$$

Mais la précision est moins bonne, par suite des fluctuations relativement importantes du courant de fuite.

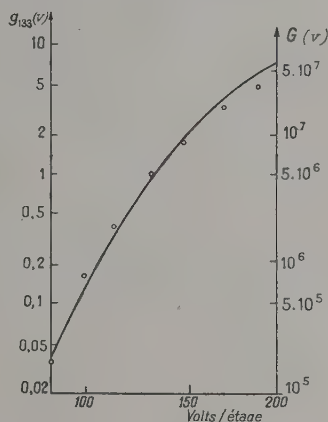



Fig. 7. — Variation du grain relatif $g_{133}(v)$ avec la tension entre dynodes.

La courbe est celle indiquée par Birks pour le photomultiplicateur EMI 5311. L'échelle de droite donne le gain absolu $G(v)$.

On peut tracer la courbe $g_{v_1} = g(v_2)$ du gain relatif en fonction de la tension entre dynodes (*fig.* 7). On constate qu'elle peut être amenée de façon satisfaisante en coïncidence avec celle indiquée par Birks [9] pour ce type de photomultiplicateur. Par comparaison des ordonnées, nous en déduisons que le photomultiplicateur utilisé possède pour 133 V/étage, un gain absolu

$$G_{133} = 5.10^6.$$

Nous pouvons donc dire que :

1° Le rapport entre les moyennes des hauteurs d'impulsion relatives à deux excitations différentes est indépendant du voltage appliqué entre dynodes, dans le domaine exploré (83 à 183 V/étage), même pour des impulsions dont la hauteur s'approche de la différence de potentiel appliquée entre dynodes. Cette propriété est vérifiée à quelques centièmes près. Autrement dit, la courbe de réponse du photomultiplicateur conserve la même forme quelle que soit la tension appliquée.

2° Seuls les phénomènes provoqués par la présence de charges d'espace importantes pourraient entraîner un manque de linéarité dans la réponse du

photomultiplicateur. Or cette densité de charge est certainement très variable avec la tension appliquée. N'ayant pas constaté de déformation des spectres en variant la tension entre dynodes, nous en concluons que, dans les conditions indiquées, la hauteur d'impulsion fournie par le multiplicateur est proportionnelle à l'excitation lumineuse reçue par la photocathode.

En outre, nous avons cherché à mettre en évidence la saturation au niveau de la photocathode, en utilisant comme scintillateur, soit un écran de 30 mm de diamètre recouvert par un disque opaque aux α, et percé d'un trou de 2 mm de diamètre, soit un fragment du même écran de 2 mm de diamètre. Avec une haute tension de 1600 V (133 V/étage), nous avons obtenu deux spectres de forme semblable; le petit écran fournissant des impulsions moyennes légèrement plus faibles.

5. **Variation de la réponse relative avec le parcours restant et l'énergie des particules α.** — Le dispositif expérimental que nous avons utilisé nous permet de déterminer directement le parcours restant des particules, soit

$$R_{(\mathrm{mm})} = 38,48 - L\frac{p}{760}\,\frac{288}{273+t}$$

pour ramener le parcours aux conditions de référence (760 mm, 15°C), $p$ et $t$ sont la pression, en millimètres de mercure et la température, en degrés centigrades au moment de l'expérience; $L$ est la distance source-écran. Dans ce montage

$$L = 150 \pm 0,2 \text{ mm}.$$

$p$ est mesuré en visant au cathétomètre les niveaux de mercure d'un manomètre. Chaque visée est faite à 0,05 mm près; $t$ est repéré à 0,5° C près. Par suite

$$\frac{\Delta R}{38,48 - R} < \frac{0,1}{p} + 4.10^{-3}.$$

Pour la conversion des parcours restant en énergie restante, nous avons utilisé la courbe de H. A. Bethe [10].

La réponse relative nous est fournie par deux sources de données :

— Les spectres intégraux;

— Les mesures électrométriques du courant de fuite (deux séries de mesures, avec des sources de 20 et de 4,2 μ C).

On peut montrer que ces deux méthodes conduisent aux mêmes résultats.

Soit, en effet, $N(u)$ le nombre par seconde d'impulsions de taille supérieure à $u$. L'aire du spectre intégral, pour des α de parcours restant $R$ est

$$A(R) = \int_0^\infty N(u)\,\mathrm{d}u$$

et la hauteur moyenne d'impulsion, dans ces conditions :

$$S = \overline{u}(R) = \frac{1}{N_0(R)}\int_0^\infty N(u)\,\mathrm{d}u,$$

$S$ s'exprimera en volts.

Dans le cas de la mesure du courant de fuite, on intègre les impulsions par un circuit $RC$ ($R = 1$ MΩ, $C = 16\,\mu$F) et l'on mesure la chute ohmique de tension aux bornes de $R$ par un électromètre à quadrants, en montage hétérostatique symétrique.

Soit $I$ le courant de fuite et $n(u)\,\mathrm{d}u$ le nombre d'impulsions de taille comprise entre $u$ et $u + \mathrm{d}u$, produites par seconde. Numériquement

$$I = Q = C\int_0^\infty n(u)\,u\,\mathrm{d}u.$$

Mais

$$n(u)\,\mathrm{d}u = N(u) - N(u+\mathrm{d}u) = -\frac{\mathrm{d}N(u)}{\mathrm{d}u}\,\mathrm{d}u.$$

Donc

$$I = -C\int_0^\infty \frac{u\,\mathrm{d}N(u)}{\mathrm{d}u}\,\mathrm{d}u = C[uN(u)]_\infty^0 + C\int_0^\infty N(u)\,\mathrm{d}u$$
$$= N_0(R)\,C\,S(R),$$

car le terme intégré est, de toute évidence, nul.

On définira :

$$S' = \frac{I}{N_0} = C\,S(R),$$

$S'$ est exprimé en coulombs par particule détectée.

Nous avons vu précédemment que les spectres intégraux obtenus aux différentes tensions étaient affines. Il en résulte que, pour étudier la variation de $S$ ou de $S'$ avec le parcours restant ou l'énergie, il suffit de ne considérer que les résultats obtenus pour une tension donnée. Nous avons choisi les courbes correspondant à $v = 133$ V (soit 1600 V pour la différence de potentiel photocathode — masse).

Si l'on porte sur un même graphique les points expérimentaux

$$S = f(R) \qquad \text{et} \qquad S' = \frac{1}{N_0}\,g(R),$$

on constate que ces deux ensembles de résultats sont cohérents, à condition de faire un choix convenable des unités portées sur l'axe des ordonnées.

La courbe $S = S(E)$ est à concavité tournée vers l'axe des $S$ (*fig.* 8), ayant l'allure des courbes trouvées par Birks [11] pour les cristaux organiques, ce qui semble montrer que l'on pourra expliquer la production de scintillations dans le sulfure de zinc par une théorie analogue à celle de l' « exciton » et poser

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}r} = \frac{A\,\dfrac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}r}}{1 + kB\,\dfrac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}r}}.$$

Le terme en $kB\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}r}$, qui, dans les cristaux organiques, tient compte de la désexcitation des excitons sans émission de lumière par les molécules endommagées, aura, pour les cristaux minéraux une signification analogue, par exemple, la capture des électrons par les pièges créés dans la colonne d'ionisation de l'α.

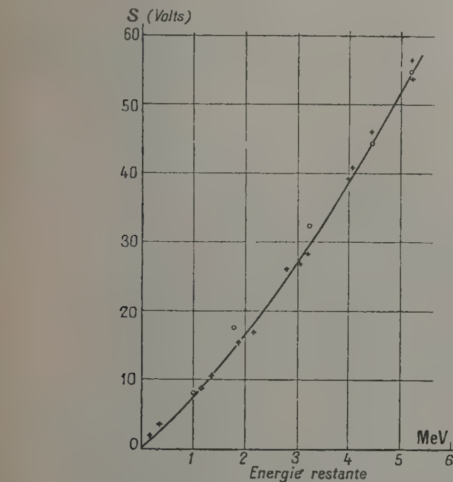



Fig. 8. — Variation de la réponse relative $S$ avec l'énergie restante.
Cercles : spectres intégraux; Croix : mesures électrométriques.

Supposons donc que l'on puisse écrire, pour le sulfure de zinc, soumis à l'impact de particules α,

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}r} = \frac{a\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}r}}{1 + b\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}r}}$$

ou, sous une forme équivalente,

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}E} = \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}r}\,\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}E} = \frac{a}{1 + b\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}r}},$$

soit

$$S = a\int_0^E \frac{\mathrm{d}E}{1 + b\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}r}}.$$

On peut déterminer $a$ et $b$ à partir des résultats expérimentaux et de la courbe énergie-parcours.

A l'aide de cette dernière, on calcule $\frac{\Delta E}{\Delta R}$, pour des intervalles $\Delta R$ égaux et successifs. On obtient ainsi un groupe d'équations, du type

$$\frac{S_n - S_{n-1}}{a\,\Delta R} = \frac{\left(\frac{\Delta E}{\Delta R}\right)_{R=n\Delta R}}{1 + b\left(\frac{\Delta E}{\Delta R}\right)_{R=n\Delta R}} + \frac{\left(\frac{\Delta E}{\Delta R}\right)_{R=(n+1)\Delta R}}{1 + b\left(\frac{\Delta E}{\Delta R}\right)_{R=(n+1)\Delta R}}$$

qui, après simplification, peuvent s'écrire :

$$a = \beta_n b + \gamma_n - \frac{\delta_n}{b + \lambda_n}.$$

$\beta_n$, $\gamma_n$, $\delta_n$ et $\lambda_n$ sont des nombres obtenus à partir des $\left(\frac{\Delta E}{\Delta R}\right)_n$ et des $S_n$. On constate que $\frac{\delta_n}{b + \lambda_n}$ est toujours très inférieur au plus petit coefficient de l'équation (et de l'ordre de $10^{-2}$ à $10^{-4}$) et on le néglige. Les équations

$$a = \beta_n b + \gamma_n$$

permettent de calculer la valeur moyenne adoptée pour la suite des calculs :

$$a = 31,5, \qquad b = 13,8,$$

$S$ étant exprimé en volts, mesurés au discriminateur;
$E$ en millions d'électron-volts;
$R$ en millimètres d'air.

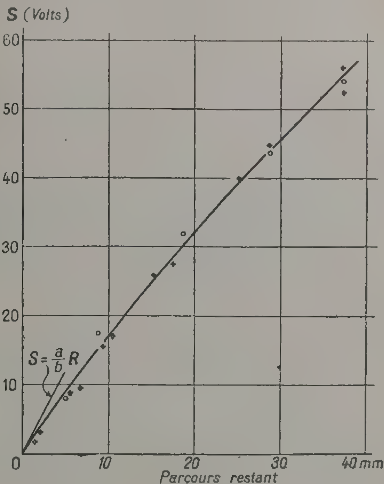



Fig. 9. — Variation de la réponse relative $S$ avec le parcours restant.
Cercles : spectres intégraux; Croix : mesures électrométriques.

$a$ et $b$ étant déterminés, il nous faut, pour poursuivre l'exploitation de la loi de Birks, une expression analytique de la perte d'énergie par unité de parcours. Nous avons choisi la relation de Geiger

$$R = \left(\frac{E}{k}\right)^{1,5}$$

qui se prête à un calcul simple et qui est suffisamment précise pour le but recherché.

Si $R$ est exprimé en millimètres et $E$ en millions d'électron-volts, une approximation bien suffisante est obtenue en prenant

$$k = 0,400 \quad \text{pour} \quad E < 2,5\ \text{MeV},$$
$$k = 0,466 \quad \text{pour} \quad E > 2,5\ \text{MeV}.$$

$k$ n'est constant qu'entre 2,5 et 5,5 MeV. Au-dessous de 2,5 MeV, il croît avec $E$.

La réponse en fonction de l'énergie s'exprimera, si l'on tient compte de la formule de Birks, par l'intégrale

$$S = \int_0^E \frac{a\,\mathrm{d}E}{1 + \frac{2}{3} bk^{\frac{2}{3}} E^{-\frac{1}{2}}} = \frac{8a}{9} b^2 k^3 \left[\frac{y^2}{2} + \mathrm{Log}(1 + y) - y\right],$$

avec

$$y = \frac{3E^{\frac{1}{2}}}{2bk^{\frac{3}{2}}}.$$

D'une façon analogue, la réponse en fonction du parcours, s'écrit

$$S = \frac{8a}{9} b^2 k^3 \left[\frac{x^2}{2} + \mathrm{Log}(1 + x) - x\right],$$

où

$$x = \frac{3R^{\frac{1}{3}}}{2bk} \quad (\textit{fig. } 9).$$

En remplaçant $a$, $b$ et $k$ par leurs valeurs, on obtient les résultats consignés dans les deux tableaux ci-après :

| $E$ (MeV). | $S$ (V) calculé. | $S$ (V) expérimental. |
|---|---|---|
| 1,05 | 7,5 | 8,1 |
| 1,81 | 18,5 | 17,6 |
| 3,25 | 30 | 31,9 |
| 4,37 | 43 | 43,4 |
| 5,23 | 54,7 | 54,7 |

| $R$ (mm). | $S$ (V) calculé. | $S$ (V) expérimental. |
|---|---|---|
| 5,08 | 8,5 | 8,1 |
| 8,96 | 15 | 17,6 |
| 18,61 | 28,7 | 31,9 |
| 28,58 | 43,7 | 43,4 |
| 37,65 | 55,5 | 54,7 |

L'accord est suffisamment bon, compte tenu des approximations faites en vue d'intégrer la formule de Birks.

En raison de la forte densité d'ionisation des particules α, la relation entre $S$ et $R$ est approximativement linéaire [8]. Les expériences décrites permettent cependant de mettre en évidence sa concavité.

**Conclusion.** — De ces résultats, nous tirons un argument supplémentaire en faveur de la linéarité du photomultiplicateur, même lorsque la charge recueillie entraîne une modification importante du potentiel de l'électrode collectrice, puisque, dans tout le domaine que nous avons étudié, le comportement du détecteur peut être décrit à l'aide de lois antérieurement connues, sans que l'on soit amené à faire des hypothèses restrictives, et sans que les écarts entre le comportement calculé et les résultats de l'expérience dépassent les erreurs de mesure.

Nous exprimons notre gratitude à M. Maurice de Broglie, pour l'intérêt bienveillant qu'il a porté à ces travaux, et à M. Ambrosino, pour les précieux conseils qu'il nous a prodigués au cours des expériences et lors de la rédaction de cet article.

Nous remercions également M. le Professeur Birks, pour la fructueuse correspondance qu'il a échangée avec nous.

Manuscrit reçu le 3 juin 1954.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Roulston K. I. — *Nucléonics*, 1952, **7**, n° 4, 27.
[2] Génin R. — Électronique et Physique nucléaire. Principes de construction des amplificateurs linéaires. Hermann, Paris, 1953.
[3] Leuba P. — *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 161.
[4] Leuba P. et Anthony J. P. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 374.
[5] Hahn B. et Rossel J. — *Helv. Phys. Acta*, 1953, **26**, n° 3-4, 271.
[6] Kallmann H. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 623.
[7] Curie I. — *Thèse*, Paris, 1925; *Ann. Phys.*, 1925, **3**, 299.
[8] Anthony J. P. et Ambrosino G. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 1774.
[9] Birks J. B. — Scintillation counters. Pergamon Press London, 1953.
[10] Bethe H. A. — *Rev. Mod. Physics*, 1950, **22**, 213.
[11] Birks J. B. — *Proc. Phys. Soc.*, 1951, **64** A, 574.

# SPECTRE D'IMPULSIONS ET EXCÈS POSITIF DES PARTICULES DU RAYONNEMENT COSMIQUE, A 3 650 m D'ALTITUDE, SOUS 15 cm DE PLOMB

Par J. BECKER, P. CHANSON, E. NAGEOTTE et P. TREILLE,

Laboratoire du Centre National de la Recherche Scientifique
à l'Aiguille du Midi de Chamonix.

**Sommaire.** — A l'occasion d'expériences utilisant des compteurs proportionnels et une chambre de Wilson, on a été conduit à mesurer l'impulsion d'environ 2 300 rayons photographiés au cours des campagnes 1950-1951.

On relève ici les indications susceptibles d'être tirées de cet ensemble de mesures, et concernant :

— le spectre d'impulsion des particules;

— l'excès positif des particules, en fonction de l'impulsion;

— la proportion des protons dans l'ensemble des particules ayant une impulsion comprise dans un intervalle donné (on décrit, en annexe, le procédé particulier utilisé pour pondérer les observations et lisser la courbe du spectre expérimental).

Entre 2 et 30 BeV/c, le spectre différentiel observé sous 15 cm de plomb est de la forme $(p)^{-1,9}$ pour les particules positives et $(p)^{1,8}$ pour les particules négatives. L'excès positif est donc légèrement décroissant vers les impulsions élevées.

Entre 0,4 et 0,8 BeV/c, la proportion des protons est de $(11 \pm 1)$ pour 100.

## 1. Introduction.

— Le spectre d'impulsion des particules cosmiques à une altitude voisine de 3600 m, l'excès positif et l'intensité du rayonnement en protons ont déjà été publiés par divers auteurs.

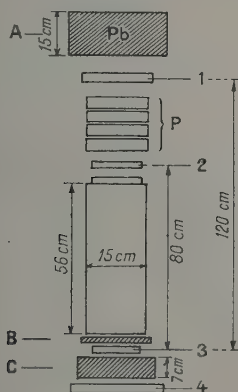



Fig. 1.

Il a paru toutefois intéressant de chercher à retrouver ou à préciser ces résultats, en utilisant les photographies prises à l'occasion d'une étude sur l'ionisation aux grandes énergies, conduite à l'aide de compteurs proportionnels associés à une chambre de Wilson [1], [2].

Le dispositif de la chambre et des bobines a été décrit, par ailleurs, en détail [3]. La figure 1 en rappelle les cotes principales.

La partie utile de la chambre a pour dimensions 56 × 15 × 6 cm. Le champ magnétique était d'environ 2 000 gauss. L'ouverture du télescope 1, 2 3 d'environ 0,96 cm²/sr, pour les rayons droits.

La détente de la chambre était déclenchée par les coïncidences 1, 2, 3; le quatrième train de compteurs 4, placé sous un écran C de 7 cm de plomb servait à distinguer les particules arrêtées dans cet écran.

Pour sortir de la chambre et atteindre les comteurs 3, les particules avaient à traverser 1,35 cm de cuivre; la détente n'étant ainsi provoquée que par des particules ayant au moins ce parcours restant, on n'enregistrait des particules de masse donnée qu'au-dessus d'un seuil minimum d'impulsion. Cette coupure se situait à 102 MeV/c pour les mésons $\mu$, 126 MeV/c pour les $\pi$, 440 MeV/c pour les protons et 720 MeV/c pour les deutons.

Le seuil d'impulsion pour des particules traversant également l'écran C, se situait pour ces mêmes masses respectivement à 240, 270, 800 et 1300 MeV/c.

La chambre était placée sous 15 cm de plomb.

## 2. Conditions expérimentales. Intervention de l'effet Est-Ouest. Établissement du spectre d'impulsion.

— En 1950, 1337 rayons ont été retenus et 1003 en 1951.

Les deux expériences, 1950 et 1951 ont été conduites dans des conditions comparables, mais le sens du champ magnétique a été inversé d'une année à l'autre. Cette modification est la cause de différences sensibles sur les spectres obtenus, sur-

tout dans le domaine des basses énergies (le plan des bobines magnétiques est approximativement orienté du N.-O. au S.-E.). L'effet Est-Ouest, généralement négligeable lorsque l'angle d'ouverture du télescope est assez grand, prenait une importance notable dans le cas de notre expérience, en raison de l'étroitesse du dispositif relativement à sa hauteur, et du fait que pour des courbures croissantes le télescope allait se fermant, tandis que sa direction moyenne s'éloignait du zénith.

La comparaison des nombres de rayons positifs et négatifs de même impulsion nécessite donc des précautions particulières, qui n'interviennent d'ailleurs pratiquement qu'au-dessous de 1 BeV/c (l'inversion du champ permet d'établir une comparaison entre rayons de signes contraires arrivant sur la chambre dans la même direction).

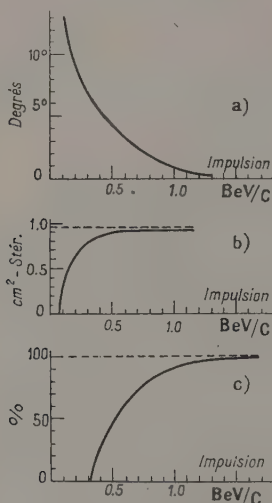



Fig. 2.

*a*. Angle au zénith de la direction moyenne des rayons observables.

*b*. Ouverture du télescope.

*c*. Recouvrement des télescopes offerts aux rayons positifs et négatifs d'impulsion donnée.

La figure 2 *a* donne, en fonction de l'impulsion observée dans la chambre, l'angle au zénith de la direction moyenne des rayons susceptibles d'être observés; l'ouverture correspondante du télescope est donnée par la figure 2 *b*. Il en résulte la courbe de la figure 2 *c*, qui donne le pourcentage de recouvrement des angles solides offerts aux rayons positifs ou négatifs d'impulsion donnée.

Par exemple (*fig.* 3), à 0,5 BeV/c, l'expérience de 1950 compte les particules positives arrivant dans l'angle $W_1OW_2$ et les négatives arrivant dans $E_1OE_2$. Un rapport ne pourrait être établi qu'entre les particules venant de la zone commune, $E_1OW_2$; mais leur sélection établie d'après l'examen des photographies serait laborieuse et resterait entachée d'incertitude. Le nombre des observations utiles se trouverait, d'autre part, notablement réduit.

Profitant de ce que l'expérience de 1951 compte, au contraire, les particules négatives de 0,5 BeV/c d'impulsion arrivant dans l'angle $W_1OW_2$, et les positives arrivant dans $E_1OE_2$, on a préféré mettre en rapport, dans les mêmes bandes d'impulsion, les particules de signes contraires observées dans l'une et l'autre expérience, c'est-à-dire arrivant dans la même direction.

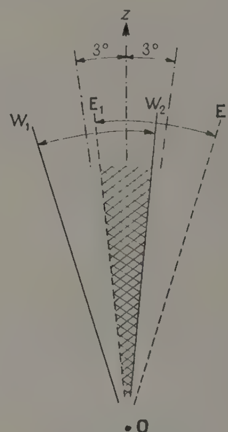



Fig. 3. — Recouvrement des télescopes à 0,5 BeV/c.

Il est, de plus, nécessaire, pour rendre la comparaison valide, de rapporter les deux expériences à une même durée totale. En fait, il a paru plus rationnel, pour diverses raisons, de normer les deux expériences à un même nombre d'observations dans le domaine d'impulsions où la courbure des trajectoires est suffisamment faible pour que le recouvrement des télescopes + et — soit pratiquement total. La limite inférieure de ce domaine d'impulsions a, d'après la figure 2 *c*, été choisie à 1 BeV/c.

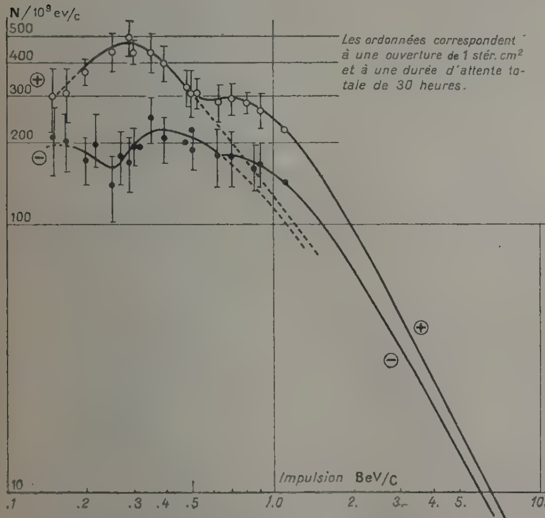
Réductions faites, les expériences ont été ainsi ramenées à présenter chacune 627 rayons d'impulsion supérieure à 1 BeV/c, ce qui aurait correspondu à un nombre total d'observations de 1133 pour l'expérience 1950 et de 1012 pour l'expérience 1951. Une correction a été faite pour tenir compte de la variation de l'ouverture du télescope avec l'impulsion. La fluctuation statistique était naturellement calculée en se basant sur le nombre réel d'observations, et non sur le nombre majoré. Les nombres de particules donnés au tableau A sont les nombres corrigés.

TABLEAU A.

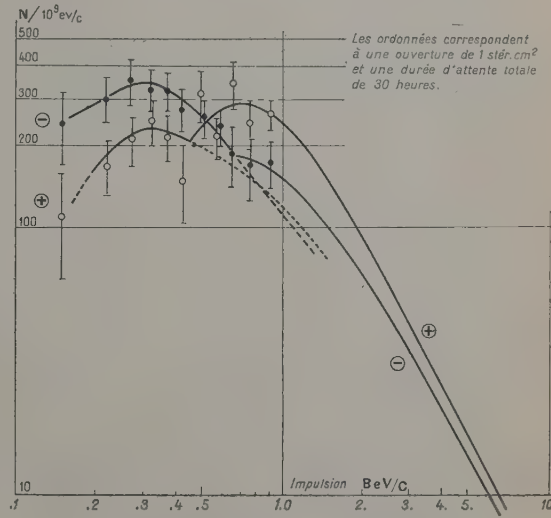
*Distribution numérique des impulsions.*

(Nombres corrigés de la variation d'ouverture du télescope.)

| Impulsion (BeV/c). | DIFFÉRENTIELLE. + W. Total. | + W. Arrêtés. | + E. Total. | + E. Arrêtés. | − W. Total. | − W. Arrêtés. | − E. Total. | − E. Arrêtés. | INTÉGRALE. + W. | + E. | − W. | − E. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,100...... | 30 | 24 | 11 | 6 | 21 | 8 | 24 | 22 | 657 | 580 | 432 | 476 |
| 0,200...... | 13 | 10 | 7 | 7 | 8 | 4 | 12 | 1 | 627 | 569 | 411 | 452 |
| 0,240...... | 31 | 3 | 13 | 6 | 6 | 1 | 21 | 2 | 614 | 562 | 403 | 440 |
| 0,300...... | 19 | 1 | 10 | 1 | 11 | 1 | 13 | 2 | 583 | 549 | 397 | 419 |
| 0,340...... | 25 | 1 | 13 | 1 | 14 | 0 | 19 | 1 | 564 | 539 | 386 | 406 |
| 0,400...... | 15 | 0 | 6 | 2 | 7 | 1 | 11 | 1 | 539 | 526 | 372 | 387 |
| 0,440...... | 34 | 7 | 35 | 8 | 25 | 1 | 28 | 0 | 524 | 520 | 365 | 376 |
| 0,550...... | 16 | 3 | 11 | 0 | 6 | 0 | 11 | 0 | 490 | 485 | 344 | 348 |
| 0,600...... | 27 | 7 | 36 | 5 | 24 | 0 | 19 | 2 | 474 | 476 | 338 | 337 |
| 0,700...... | 32 | 7 | 24 | 1 | 14 | 1 | 16 | 2 | 447 | 440 | 314 | 318 |
| 0,800...... | 53 | 9 | 54 | 5 | 35 | 4 | 37 | 3 | 415 | 416 | 300 | 302 |
| 1,000...... | 58 | 5 | 53 | 3 | 32 | 1 | 34 | 4 | 362 | 362 | 265 | 265 |
| 1,25....... | 57 | 5 | 56 | 4 | 36 | 1 | 36 | 3 | 304 | 309 | 235 | 231 |
| 1,60....... | 45 | 7 | 45 | 4 | 32 | 1 | 31 | 2 | 247 | 253 | 197 | 195 |
| 2,0........ | 50 | 7 | 51 | 5 | 36 | 3 | 36 | 1 | 202 | 208 | 165 | 164 |
| 2,7........ | 49 | 6 | 51 | 5 | 38 | 0 | 37 | 4 | 152 | 157 | 129 | 128 |
| 4,0........ | 20 | 3 | 21 | 2 | 17 | 1 | 16 | 3 | 103 | 106 | 91 | 91 |
| 5,0........ | 83 | 5 | 85 | 5 | 74 | 7 | 75 | 2 | 83 | 85 | 74 | 75 |




*a.* Spectre différentiel de l'expérience W (sous 15 cm de Plomb).




*b.* Spectre différentiel de l'expérience E (sous 15 cm de Plomb).

Fig. 4.

On aboutit, ainsi, aux nombres du tableau A, qui rendent compte de la distribution des impulsions observées, et supposent un télescope d'ouverture constante (1 sr/cm²), mais dont l'inclinaison de l'axe suit la loi de la courbe 2 *a*.

Les figures 4 représentent séparément les spectres

différentiels de l'expérience W (positifs 1950 et négatifs 1951 : 1089 rayons) et de l'expérience E (positifs 1951 et négatifs 1950 : 1056 rayons).

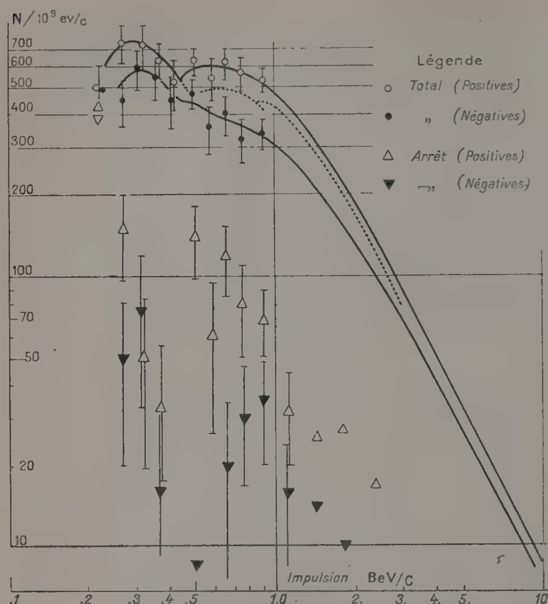



Fig. 5. — Spectre différentiel E + W et fraction n'ayant pas actionné les compteurs 4.

La figure 5 représente la somme des courbes précédentes, et le spectre différentiel des rayons n'ayant pas actionné le banc de compteurs 4.

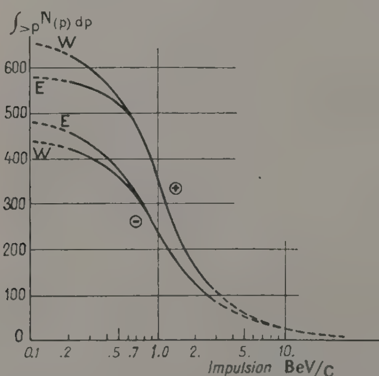



Fig. 6. — Spectre intégral.

La figure 6 représente le spectre intégral des particules positives et négatives de chaque expérience.

Une Note présentée en Annexe indique, de façon détaillée, la manière dont ces courbes ont été établies.

3. **Discussion des spectres.** — Au-dessous de 0,8 BeV/c, nous ne discuterons pas les spectres séparés des expériences W et E, qui ont seulement été présentés à toutes fins utiles, tels qu'ils ont été observés. Les différences entre ces spectres paraissent plus importantes que ne le laisseraient prévoir les données publiées sur l'effet Est-Ouest [5], [6].

Les écarts de la direction moyenne du télescope avec la verticale étant toutefois assez faibles, on peut attacher plus d'importance à la moyenne des expériences E et W qui, jusque vers 250 BeV/c d'impulsion, doit rendre compte assez exactement du spectre vertical. Au-dessous de 1BeV/c, les courbes représentées sur les figures 4, 5 et 6 proviennent de la courbe continue déduite de la courbe moyenne de la figure 1 annexe. Elles correspondent, d'après les conditions expérimentales, à toutes les particules de charge unitaire et de masse inférieure à celle du deuton, ayant une vie moyenne de l'ordre de $10^{-9}$ s ou plus, c'est-à-dire pratiquement [3], les mésons $\pi$ et $\mu$ et les protons, quelques électrons et des deutons. Ces courbes ne peuvent pas être exactement représentées par une loi de puissance sur toute leur longueur. Elles sont, toutefois, compatibles, au-dessus de 2 BeV/c, avec les formes $(p)^{-1,9}$ pour les particules positives et $(p)^{-1,8}$ pour les particules négatives.

Au-dessous de 1 BeV/c, on a reporté les points correspondant à des intervalles arbitraires, en ménageant, toutefois, une coupure à 440 MeV/c, impulsion correspondant à l'apparition des protons dans le spectre positif. Les courbes compensant ces points ont été tracées de manière à se raccorder aux courbes continues précédemment mises en place. La répartition des points du spectre positif est tout à fait compatible avec l'apparition des protons.

En retranchant de ce spectre celui des particules positives « arrêtées » dans l'écran G, on obtient une courbe (pointillée sur la figure 5) sur laquelle les protons doivent apparaître à 800 MeV/c. Cette courbe se raccorde mal avec la précédente au-dessous de 440 MeV/c, et peut difficilement être tracée sans laisser apparaître une discontinuité aux environs de 500 MeV/c. Cette discontinuité se situerait dans la même région que celle observée par Camerini [7] dans la distribution différentielle des mésons produits dans les étoiles, et que celle qui apparaît dans le spectre de production calculé par Sand [8].

Cette discontinuité apparaît également sur le spectre négatif, qui pourrait en présenter une autre entre 700 et 900 MeV/c. Cette bosse se trouverait, d'ailleurs, en correspondance avec sept arrêts anormaux de particules négatives dans l'écran G.

On trouve, en effet, parmi les particules arrêtées dans cet écran, sept particules négatives d'impulsions 680, 748, 855, 865, 895, 930 et 935 MeV/c. Si ces particules étaient arrêtées par simple perte d'énergie due à l'ionisation, leurs masses seraient

de l'ordre de 3 000 masses électroniques et leur ionisation supérieure à cinq fois le minimum; une ionisation de cet ordre n'échapperait pas à l'observation des trajectoires et l'hypothèse est à rejeter.

Il s'agit donc de mésons $\pi$ négatifs ou de mésons lourds arrêtés par interactions nucléaires.

TABLEAU B.

*Excès positif. Rapport* $r = \frac{+}{-}$.

| Bande d'impulsions (BeV/c). | Expérience W. | | Expérience E. | | Moyenne. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Observation. | Fluctuation statistique. | Observation | Fluctuation statistique. | Observation | Fluctuation statistique. |
| 4 | 1,13 ± 0,09 | ±0,16 | 1,16 ± 0,09 | ±0,17 | 1,15 ± 0,09 | ±0,12 |
| 2,7-5,0 | 1,25 ± 0,02 | 0,22 | 1,36 ± 0,02 | 0,22 | 1,30 ± 0,02 | 0,17 |
| 2,0-4,0 | 1,34 ± 0,02 | 0,21 | 1,40 ± 0,02 | 0,23 | 1,37 ± 0,02 | 0,15 |
| 1,6-2,7 | 1,40 ± 0,02 | 0,22 | 1,43 ± 0,02 | 0,22 | 1,41 ± 0,02 | 0,16 |
| 1,25-2,0 | 1,50 ± 0,04 | 0,24 | 1,51 ± 0,03 | 0,24 | 1,50 ± 0,03 | 0,17 |
| 1,0-1,6 | 1,68 ± 0,05 | 0,26 | 1,61 ± 0,04 | 0,25 | 1,64 ± 0,04 | 0,18 |
| 0,8-1,25 | 1,66 ± 0,04 | 0,26 | 1,51 ± 0,04 | 0,24 | 1,58 ± 0,04 | 0,17 |
| 0,6-1,0 | 1,55 ± 0,05 | 0,23 | 1,57 ± 0,05 | 0,23 | 1,56 ± 0,05 | 0,17 |
| 0,55-0,80 | 1,70 ± 0,07 | 0,32 | 1,54 ± 0,06 | 0,29 | 1,62 ± 0,06 | 0,22 |
| 0,44-0,70 | 1,40 ± 0,04 | 0,25 | 1,41 ± 0,03 | 0,24 | | |
| 0,40-0,60 | 1,71 ± 0,04 | 0,36 | 1,04 ± 0,03 | 0,20 | | |
| 0,30-0,44 | 1,84 | 0,42 | 0,67 | 0,17 | | |
| 0,24-0,40 | 2,42 | 0,54 | 0,68 | 0,16 | | |
| 0,20-0,34 | 2,52 | 0,63 | 0,65 | 0,16 | | |
| 0,10-0,30 | 2,11 | 0,50 | 0,54 | 0,13 | | |

4. **Excès positif.** — L'excès positif observé sous 15 cm de plomb, exprimé par le rapport des particules positives ou négatives, est donné par le tableau B et la figure 7.

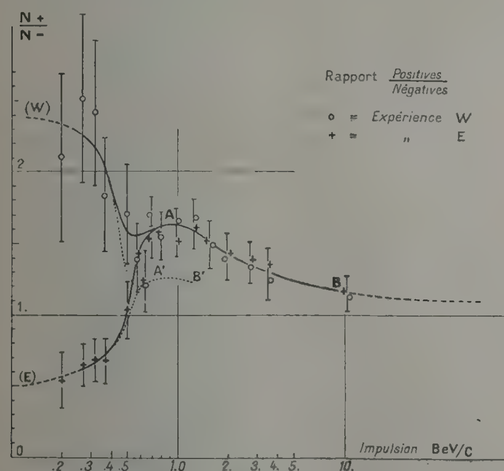



Fig. 7.

Les erreurs expérimentales sont indiquées dans le tableau; elles sont négligeables devant la fluctuation statistique qui a été seule retenue pour la représentation graphique.

Au delà de 0,6 BeV/c, l'excès positif passe par un maximum (vers 1 BeV/c), où il atteint la valeur 1,64 ± 0,04, et décroît jusqu'en B à la valeur 1,15 ± 0,09 (impulsions supérieures à 4 BeV/c, moyennées harmoniquement à 10 BeV/c). Ce résultat précise celui donné par E. Miller et ses collaborateurs [4] qui trouvent à 3 400 m d'altitude un excès positif de 1,5 ± 0,05 entre 0,05 et 2,5 BeV/c. Cette décroissance de l'excès positif lorsque l'impulsion augmente ne semble pas avoir été mise en évidence, ni au niveau de la mer (*Progress in Cosmic Ray Physics*, 1952, p. 343), ni à plus haute altitude. Les courbes (*fig.* 7) en pointillé (W.-E.) A'B' donnent l'excès positif des particules qui, sous 15 cm de plomb, ont une énergie suffisante pour traverser 8 cm de plomb. Cette condition éliminant les protons de moins de 800 MeV/c d'impulsion, et les particules intermédiaires intervenant pour une faible proportion, on considère que l'excès positif observé des particules pénétrantes entre 440 et 800 MeV/c correspond à celui des mésons. La valeur 1,22 ± 0,04 observée est très voisine de la valeur généralement donnée au niveau de la mer.

5. **Spectre des protons.** — Dans l'expérience, les protons peuvent être identifiés de deux manières différentes :

D'une part, les particules positives arrêtées dans l'écran C et dont l'impulsion est comprise entre les limites précédentes, peuvent être des protons. Mais, dans cette même bande d'impulsion, on peut

trouver également des particules plus légères qui sont arrêtées par suite d'une interaction nucléaire. On peut donc avoir l'estimation d'une limite supérieure des protons. On obtient, en se référant au tableau A, 24 particules dans l'expérience W et 14 dans l'expérience E, soit 38 particules pendant $2{,}15.10^5$ s. Des protons ayant dans la chambre une impulsion comprise entre 440 et 800 MeV/c, après avoir traversé 15 cm de plomb, auraient au-dessus de ce plomb une impulsion comprise entre 980 et 1150 MeV/c, soit dans une bande de 170 MeV/c; on obtiendrait ainsi, au voisinage de 1 BeV/c, une limite supérieure de l'intensité

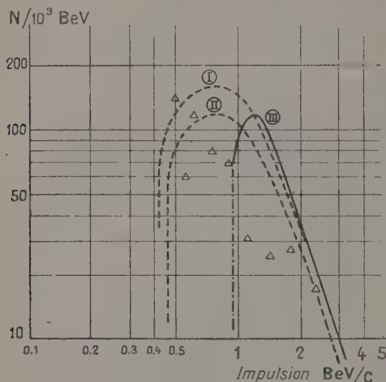



Fig. 8. — Spectre différentiel d'un excès positif.

Courbe I : Différence sous 15 cm de Pb (positifs — 1,2 négatifs). — Courbe II : Différence sous 15 cm de Pb (positifs — 1,3 négatifs). — Δ : Distribution des particules positives donnant l'apparence d'un arrêt dans l'écran. — La courbe III est déduite de la courbe II en supposant que celle-ci correspond à des protons, et en ajoutant l'impulsion qu'ils auraient perdue dans 15 cm de Pb. Indication sur un spectre des protons à 3 600 m d'altitude, au-dessus de 950 MeV/c (coupure expérimentale).

absolue des protons qui se situerait à $1{,}08.10^{-6}$ protons/sr/cm², par seconde et par MeV/c. Mais ce résultat doit être corrigé en tenant compte des protons arrêtés par choc dans l'écran de 15 cm de plomb, épaisseur correspondant sensiblement à un libre parcours moyen d'interaction. La limite supérieure devient, dans ces conditions : $2{,}9.10^{-6}$.

Cette estimation ne tient pas compte des particules plus légères et susceptibles d'interagir dans l'écran G. On peut chercher une estimation plus exacte d'une deuxième manière, en utilisant les indications données par les compteurs proportionnels. La mesure simultanée de l'ionisation et de l'impulsion a été effectuée pour 22 rayons seulement. Dans ce total, 72 pour 100 peuvent être retenus comme protons. Cette fraction du résultat précédent représente encore, sans doute, un maximum, mais plus serré : la valeur $2{,}18.10^{-6}$ obtenue, semblerait donc indiquer un flux supérieur à celui qui a été obtenu par d'autres auteurs à la même altitude [4], [9], [10]. En raison des fluctuations admissibles dans ces diverses expériences, l'écart reste acceptable. Il en résulte une proportion de protons égales à $11 \pm 1$ pour 100 de l'ensemble des particules traversant 15 cm de plomb.

Aux plus grandes énergies, on peut chercher à atteindre le spectre des protons en extrapolant, pour le retrancher du spectre total, un spectre des mésons positifs. En supposant que l'excès positif des mésons varie peu, ce spectre peut être otenuu à partir du spectre total des particules négatives. Cette opération donnerait, pour les protons, au-dessus de 15 cm de plomb, entre 1 et 5 BeV/c, un spectre qui présenterait un maximum vers 1,2 BeV/c (*fig.* 8).

## ANNEXE.

La qualité d'une mesure d'impulsion est définie par la dispersion des quatre ou huit mesures auxquelles elle a donné lieu; la méthode a été détaillée dans un article antérieur [3]. Ce procédé par encadrement dans un système de valeurs discrètes donne pour la mesure isolée une figure de distribution que l'on peut assez simplement assimiler à un rectangle. Les valeurs extérieures à deux limites données sont rejetées, tandis que les valeurs comprises entre ces limites sont, au contraire, considérées comme toutes également probables.

Pour des mesures de même précision, l'écart entre ces deux limites conserve un même ordre de grandeur, d'un bout à l'autre de l'échelle des mesures, lorsque celles-ci portent sur la courbure des trajectoires, c'est-à-dire pratiquement, sur l'inverse de l'impulsion. Les observations ont, pour cette raison, été enregistrées sur une échelle d'inverses de l'impulsion $X = \frac{k}{p}$, qui permet de représenter des observations de même poids par des rectangles de mêmes dimensions quelle que soit l'impulsion, et présente, en outre, cet intérêt que la séparation entre valeurs positives et négatives se situe au milieu de l'axe des abscisses du graphique, au lieu d'être rejetée à l'infini. Les faibles courbures, de signes douteux mais indiquant toutefois, une tendance, peuvent entrer statistiquement en ligne de compte au lieu d'avoir à être éliminées.

Les mesures étant d'inégale qualité ont été rangées en quatre classes, en se basant sur l'écart expérimental défini plus haut, et chaque observation représentée par un rectangle, de même surface pour toutes les classes, mais d'autant plus allongé et moins haut que les mesures de base avaient été moins serrées et cohérentes. Par commodité, on a choisi les dimensions de rectangle suivantes : $8 \times 12$, $6 \times 16$, $4 \times 24$ et $2 \times 48$ mm, ce qui a conduit à fixer pour l'échelle des abscisses, $X = \frac{k}{p}$, le

module

$$k = 29{,}2 \text{ mm.BeV}/c.$$

Le spectre différentiel expérimental a été construit dans ce système, en superposant les rectangles correspondant à chaque mesure; un spectre a été construit exactement de la même manière pour les rayons photographiés sans champ magnétique, en attribuant à chaque rayon une impulsion fictive correspondant à la fausse courbure observée et au champ magnétique moyen.

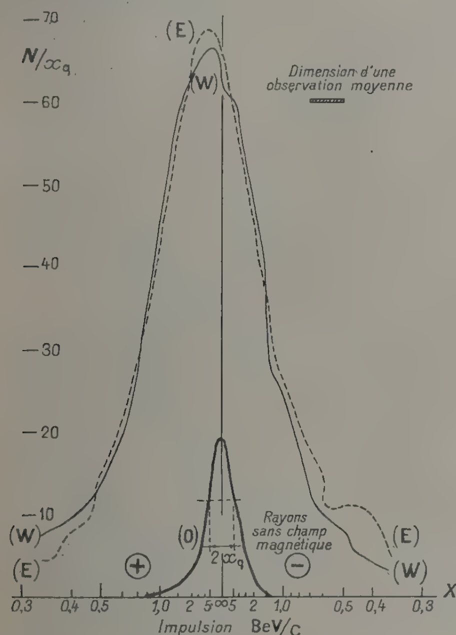



Fig. A 1. — Spectre différentiel des courbures.

Courbe O : Rayons observés sans champ magnétique. — Courbes E et W : Rayons observés avec champ magnétique et distingués entre les expériences E et W.

*Note.* — La courbe O correspond effectivement à la distribution des courbures observées.

Les courbes E et W correspondent plus précisément à la distribution des inverses des impulsions, obtenus en multipliant chaque courbure par le facteur $\frac{H_m}{H}$, où $H$ est la valeur mesurée du champ, différente d'une observation à l'autre, et $H_m$ la valeur moyenne des $H$. Le facteur $\frac{H_m}{H}$ restant voisin de l'unité, les deux systèmes d'abscisses avec et sans champ sont pratiquement comparables en ce qui concerne les erreurs à craindre.

En ordonnées, figurent les nombres d'observations par tranches d'abscisses larges d'un écart quadratique moyen.

On aboutit ainsi aux courbes E, W et O, représentées sur la figure 1. Le procédé donne une ligne pratiquement continue et dispense de choisir les coupures arbitraires d'un histogramme. Il n'a été utilisé, bien entendu, que dans le domaine où le nombre d'observations par écart quadratique moyen de la mesure isolée (porté en ordonnée) est suffisant (courbe continue au delà de 1 BeV/c).

Cet écart quadratique moyen $x_q$ est donné expérimentalement, et globalement, par le spectre des rayons pris sans champ magnétique (courbe O), qui se trouve avoir une forme sensiblement gaussienne, et définit, de plus, par son axe de symétrie, la position du zéro. C'est celui-ci qui a été utilisé, une fois les spectres tracés, pour placer la limite entre rayons positifs et négatifs; la courbe O, tracée avec environ 160 rayons, ayant une forme gaussienne, on a estimé que la mise en place de ce zéro, définie comme la moyenne de 160 observations d'écart quadratique moyen $x_q$, était assurée avec une erreur quadratique moyenne de

$$\frac{x_q}{\sqrt{160}} = \frac{x_q}{12{,}5}.$$

Les courbes en trait plein et en trait pointillé de la figure 1 représentent séparément les spectres donnés par l'expérience W et l'expérience E, normés entre + et — 1BeV/c.

Il reste à corriger ces courbes d'une erreur systématique dont elles sont entachées, et que l'on peut atteindre sur le spectre intégral.

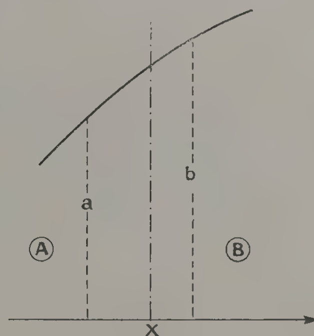



Fig. A 2.

La dispersion des mesures et l'élargissement systématique dû au mode de représentation de chaque observation sont, en effet, responsables d'une déformation systématique de la distribution des phénomènes qui se sont effectivement présentés à l'observateur. Cette déformation a transformé la droite verticale du spectre des rayons sans champ en une courbe en cloche; elle a, de même, eu tendance à amollir la forme du spectre des impulsions en favorisant les régions d'ordonnées moins élevées, au détriment des régions d'ordonnées plus élevées.

Considérons, en effet (*fig.* 2), une région du spectre différentiel où la courbe qui le limite n'est pas parallèle à l'axe des abscisses. Soit $B$ le nombre total exact des rayons correspondant à une abscisse

supérieure à un nombre $X$ donné,, et $A$ le nombre total des rayons correspondant à une abscisse inférieure à $X$. Désignons, pour la commodité de l'exposé, par $b$ les ordonnées du spectre différentiel (supposé exact) situées au-dessus de $X$, et par $a$ les ordonnées correspondant à $x < X$. Supposons, enfin, $b > a$ au voisinage de $X$.

En raison de la dispersion $x_q$, une certaine fraction des rayons $B$ ont été comptés dans la zone des $A$, et une fraction des $A$ dans la zone des $B$. Ces deux fractions ne sont pas égales et ne se compensent donc pas exactement. On les a estimées de la façon suivante (*fig.* 3).

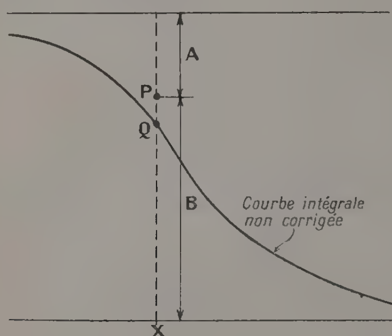



Fig. A 3.

Posons $x = X + \xi$ et soit une ordonnée $b(\xi)$. Retraçons la courbe de dispersion globale (O) en $(O)_x$, en amenant son axe à l'abscisse $x$ (ou $\xi$ par rapport à $X$) considérée. La fraction des rayons $B$ et d'abscisse $x$ qui a été comptée en $A$ est statistiquement égale au rapport de la fraction de surface $s$ de la courbe $O_x$ située dans le domaine des $A$ à la surface totale $S$ de cette courbe $O_x$. Soit $\rho$ ce rapport $\frac{s}{S}$ qui ne dépend que de $\xi$.

Les rayons $B$ d'abscisse $\xi\left(\pm\frac{d\xi}{2}\right)$ ont donc contribué à la formation de la surface $A$ par le nombre $b\rho\, d\xi$, et l'ensemble des rayons $B$ a, par suite, contribué à la formation de la surface $A$ par le nombre

$$I_B = \int_0^\infty b(\xi)\,\rho(\xi)\,d\xi.$$

Soit $Y$ l'ordonnée correspondant à $X$. En développant

$$b(\xi) = Y + Y'\xi + \frac{Y''}{2}\xi^2 + \dots$$

on forme

$$I_B = Y\int_0^\infty \rho(\xi)\,d\xi + Y'\int_0^\infty \xi\,\rho(\xi)\,d\xi + Y''\int_0^\infty \xi^2\rho(\xi)\,d\xi.$$

dont les intégrales successives sont des constantes qui ne dépendent que de $x_q$. Désignant ces constantes des divers ordres par $I_0$, $I_1$, $I_2$, ..., on écrit finalement

$$I_B = I_0 Y + I_1 Y' + \frac{I_2}{2} Y'' + \frac{I_3}{6} Y'''.$$

on calculerait, de même, la fraction de l'ensemble des rayons $A$ comptés comme $B$ en changeant $\xi$ en $-\xi$

$$I_A = I_0 Y - I_1 Y' + \frac{I_2}{2} Y'' + \frac{I_3}{6} Y'''.$$

Le spectre intégral déduit des courbes obtenues par le procédé employé est donc entaché de l'erreur systématique (*fig.* 4).

$$P(Q) = (I_B - I_A) = 2 I_1 Y'_X + \frac{I_3}{3} Y'''_X$$

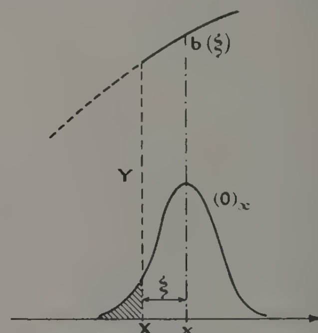



Fig. A 4.

dont il a été corrigé. Les nombres du tableau A, déduits des courbes dans la région $p >$ 0,8 BeV/c, comprennent cette correction.

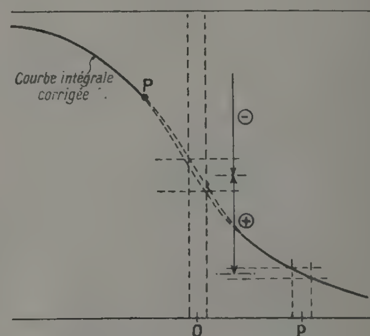



Fig. A 5.

Le premier terme a seul été à retenir. Les pentes $Y'$ ont été prises sur la courbe construite, ce qui met la méthode en défaut au voisinage de $X = 0$, où le spectre vrai ne peut pas avoir la forme de cette courbe, puisque l'ordonnée doit y être nulle. Dans cette région on a interpolé le spectre intégral corrigé.

L'incertitude subsistant sur la séparation graphique des zones + et — résulte donc d'une part (*fig.* 5) de l'incertitude sur cette interpolation et de l'erreur à craindre $\frac{x_q}{12,5}$ sur la position du zéro. Il en est tenu compte dans la discussion (tableau B du texte). De l'ordre de quelques unités, cette incertitude expérimentale est sensiblement inférieure aux fluctuations statistiques.

Manuscrit reçu le 19 mars 1954.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Price, West et al. — *Proc. Phys. Soc.*, 1953, **46**, 167.
[2] Becker, Chanson et al. — *Proc. Phys. Soc.*, 1952, **65**, 437.
[3] Bastin et al. — *J. Physique Rad.*, 1950, **11**, 273.
[4] Miller et al. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 459.
[5] Groentzinger et Lune. — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 777.
[6] Quesna et al. — *Nuovo Cimento*, 1950, **7**, 715.
[7] Cameroni et al. — *Phil. Mag.*, 1950, **41**, 415.
[8] Sonde M, — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 180.
[9] Conversi. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 749.
[10] Gregory et Tinlot — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 677.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 16, MARS 1955, PAGE 199.

# SUR LA DÉTERMINATION DES PROFONDEURS DES PIÈGES A ÉLECTRONS PAR THERMOLUMINESCENCE

Par Mme G. CURIE et D. CURIE,
Laboratoire de Luminescence, Faculté des Sciences de Paris.

**Sommaire.** — L'étude de la thermoluminescence à vitesse de chauffe constante est la méthode la plus fréquemment utilisée pour caractériser la distribution des pièges à électrons dans un corps phosphorescent. Revoyant du point de vue mathématique la formule approchée de Randall et Wilkins employée habituellement, on lui substitue une relation permettant, pour chaque phosphore et chaque vitesse de chauffe, de déduire la profondeur des pièges de la température du maximum d'émission thermoluminescente. On a traduit cette relation sous forme d'une table numérique d'utilisation pratique simple.
En Appendice, on examine les diverses méthodes de mesure de la profondeur $E$ et du « paramètre de sortie des pièges » $s$.

**1. Introduction.** — L'origine de ce travail est dans une remarque de M. le Professeur Bauer, qui nous a fait observer qu'étant donnée sa grande utilité pratique, la formule de Randall et Wilkins [1] méritait d'être revue du point de vue de la rigueur mathématique.

Rappelons d'abord le principe de la détermination des profondeurs de pièges par la méthode des « *courbes de thermoluminescence* ».

On désigne par *profondeur du piège* l'énergie $E$ que doit acquérir un électron tombé dans le piège pour s'en libérer; généralement on assimile $E$ à la distance en énergie du piège au bas de la bande de conductibilité. Lors du déclin spontané de la phosphorescence ou en thermoluminescence, la sortie du piège se fait par absorption de l'énergie de vibration thermique des ions environnants; on admet que la vie moyenne $\tau$ de l'électron dans le piège à la température $T$ est donnée par

$$\frac{1}{\tau} = s\, e^{-\frac{E}{kT}}, \tag{1}$$

où $s$ = const. (1).

La méthode consiste à :

1° exciter le corps phosphorescent à une tempé-

(1) On pose $s$ = const. bien que ce soit probablement en réalité une fonction (inconnue) de $E$ et $T$, variant lentement devant l'exponentielle. Une variation lente, par exemple linéaire en $T$ (Williams et Eyring [4]), n'entraînerait pas de modification sensible aux résultats calculés pour $s$ = const.; en effet, le graphique $\log \tau\left(\frac{1}{T}\right)$ apparaît tout aussi rectiligne dans un cas que dans l'autre.

Notons que l'on n'est pas actuellement tout à fait certain de la validité de cette hypothèse de variation lente. La méthode d'étude de la distribution des pièges par décomposition en exponentielles du déclin, appliquée systématiquement au même produit suivi à diverses températures, permettrait de s'assurer de la validité de cette hypothèse, mieux que celle de thermoluminescence [5].

rature initiale $T_i$ assez basse pour que les pièges à étudier ne se vident pas;

2° réchauffer ensuite le corps à une vitesse $\beta$ aussi constante que possible.

Les pièges se vident, en commençant par les moins profonds; à chaque température $T$, ceux dont la vie $\tau$ est de l'ordre d'une seconde ou fraction de seconde sont principalement responsables de la thermoluminescence observée. S'il n'y a qu'une seule profondeur de pièges, l'intensité de thermoluminescence $I$, très faible pour $T = T_i$, commence par croître avec $T$, passe par un maximum pour la *température de thermoluminescence* $T^*$ et décroît pour s'annuler quand les pièges sont vidés. Si la distribution des pièges comprend plusieurs groupes nettement séparés, on observe plusieurs maxima, en principe autant qu'il y a de groupes.

Le problème qui se pose alors est : *Connaissant la température de thermoluminescence $T^*$, en déduire la profondeur $E$ du piège.*

Urbach [2], qui le premier a décrit cette méthode, donne la formule numérique approximative

$$E^{eV} = \frac{T^*}{500} \tag{2}$$

déduite d'expériences sur KCl (Tl); cette formule donne en fait un ordre de grandeur valable pour de nombreux autres corps phosphorescents. La méthode a été ensuite développée par Katz et Solomoniouk [3], toujours avec référence particulière aux halogénures alcalins. Randall et Wilkins en ont donné une théorie simple [1] et l'ont appliquée à de nombreux corps phosphorescents. Depuis, son emploi s'est généralisé ([3] à [10], etc.)

La théorie de Randall et Wilkins permet, se posant $E$ et $s$, de calculer point par point toute la courbe de thermoluminescence. Ce calcul fait, on constate que $T^*$ est voisine de la température pour laquelle $\tau = 1$ s

$$s\,e^{-\frac{E}{kT^*}} \approx 1,$$
$$E \approx kT^* \log s. \tag{3}$$

Mais cette formule ne fournit, comme la précédente (2), qu'un ordre de grandeur (²). La température de thermoluminescence est en réalité plus petite que celle donnée par (3) et dépend, non seulement de $s$, c'est-à-dire de la nature du corps, mais aussi de $\beta$, c'est-à-dire de la vitesse de chauffe. Randall et Wilkins posent

$$E = kT^* \log s[1 + \varepsilon(s, \beta)] \qquad (\varepsilon \approx 0,1), \tag{4}$$

où $\varepsilon$ est une fonction inconnue.

La situation est donc la suivante : on ne connaît pas jusqu'à présent la relation explicite entre $E$ et $T^*$. Le problème est cependant en principe résolu par la théorie de Randall et Wilkins, qui permet de calculer point par point (par intégration numérique) l'ensemble de la courbe de thermoluminescence et par là d'assujettir $E$. Certains auteurs (Randall et Wilkins eux-mêmes [1], Williams [4]) ont effectué ce calcul. Mais la plupart des auteurs reculent devant ce calcul fastidieux et à recommencer pour chaque produit, et, s'ils ne sont pas satisfaits d'un simple ordre de grandeur, renoncent à calculer $E$, préférant caractériser le piège par sa température de thermoluminescence $T^*$ [9], [10].

Nous avons donc pensé être utiles aux travailleurs en *déterminant, pour chaque valeur de $s$ et de $\beta$, la formule explicite à employer reliant $E$ à $T^*$.* Nous nous contenterons de formules simples approchées, à condition que les approximations du calcul soient inférieures aux erreurs d'expérience, ce qui n'est pas le cas de (3). La précision sera de l'ordre de 2° sur $T^*$.

2. **Détermination de la relation** $E(T^*)$. — Nous admettrons le mécanisme « *monomoléculaire sans recapture* » utilisé par Randall et Wilkins. La discussion de cette hypothèse sort du cadre de ce travail. Rappelons simplement que le mécanisme réel de la phosphorescence n'est, ni « monomoléculaire », ni « bimoléculaire », ni même une superposition des deux pouvant être formulée simplement, mais qu'expériences et théorie montrent la validité en tant que très bonne approximation du mécanisme monomoléculaire *lorsque les électrons sortent des pièges sous action de l'activation thermique*, ce qui est précisément le cas ici [5], [11].

Nous poserons avec Randall et Wilkins :

$$I = -C\frac{dn}{dt},$$

$I$, intensité de thermoluminescence;
$n$, nombre d'électrons piégés

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau},$$
$$\frac{dn}{n} = -s\,e^{-\frac{E}{kT}}\,dt.$$

L'expérience de thermoluminescence ayant débuté au temps 0, à la température $T_i$, avec la vitesse de chauffe $\beta$, nous posons

$$dT = \beta\,dt.$$

Substituant cette dernière relation dans la précédente, il vient par intégration

$$n = n_0 \exp\left\{-\int_{T_i}^{T} s\,e^{-\frac{E}{kT}}\frac{dT}{\beta}\right\},$$
$$I(T) = C n_0 s\,e^{-\frac{E}{kT}} \exp\left\{-\int_{T_i}^{T} s\,e^{-\frac{E}{kT}}\frac{dT}{\beta}\right\}; \tag{5}$$

(²) Il est aisé de voir, d'après la figure 3, qu'elle ne serait une bonne approximation qu'à des vitesses de chauffe inhabituelles, de l'ordre des dizaines de degrés par seconde.

(5) n'est autre que la formule de Randall et Wilkins, à ceci près que nous avons préféré ne pas faire la simplification $T_i = 0$ utilisée par ces auteurs. Il n'y a d'ailleurs pas de différence pratique entre ces deux formules : comme on choisit $T_i$ telle que la vie des pièges à étudier y soit très grande, la contribution de l'intégrale prise entre o et $T_i$ serait négligeable.

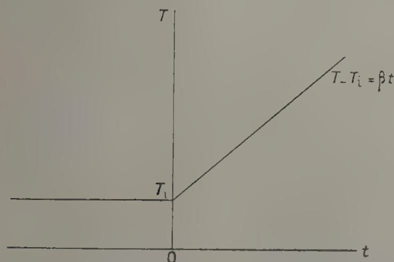



**Fig. 1. — Température du corps phosphorescent (courbe théorique).**

$T^*$ est déterminée par $\frac{dI}{dT} = 0$, soit

$$\beta \frac{E}{kT^{*2}} = s\, e^{-\frac{E}{kT^*}} \quad (^3).$$

Nous donnerons à cette équation une forme homogène en posant :

$$\theta = \frac{\beta}{s}. \tag{6}$$

$\theta$ est homogène à une température; ce n'est bien entendu qu'un intermédiaire de calcul qui ne semble pas avoir d'interprétation physique directe. $s$ varie de $10^8$ à $10^{11}\,s^{-1}$, $\beta$ de $10^{-2}$ à quelques degrés par seconde, ce qui fournit pour $\theta$ des valeurs comprises entre quelques $10^{-8}$ et $10^{-13}$ degrés.

Il vient alors :

$$e^{\frac{E}{kT^*}} \left(\frac{E}{kT^*}\right)^2 = \frac{E}{k\theta} \quad (^4). \tag{7}$$

(3) D'après cette équation, il est clair (Booth [12]) qu'il suffit théoriquement d'effectuer la mesure de la température $T^*$ pour deux vitesses de chauffe différentes pour en déduire à la fois les deux inconnues $E$ et $s$. Néanmoins la méthode usuelle consiste à déterminer au préalable $s$ par une série d'études systématiques (on trace un réseau de droites d'ordonnée à l'origine $\log s$), et déduire ensuite $E$ d'une mesure de $T^*$. C'est plus laborieux, mais aussi plus précis. En fait, il paraît difficile de descendre au-dessous de 20 à 30 pour 100 d'erreur par la méthode de Booth (*voir* Appendice).

(4) S'il venait à être prouvé que $s$ est une certaine fonction connue de $E$ et $T$, il serait évidemment préférable de reprendre ces calculs; cela serait aisé, par la même méthode qu'ici. Mais, d'après (1), on peut s'attendre à ce que les changements soient faibles.

Avec $s$ fonction de $E$ et $T$, l'expression (5) de l'intensité de thermoluminescence reste valable, mais l'équation (7) doit être remplacée par :

$$e^{\frac{E}{kT^*}} \left\{ \frac{E^2}{k^2 T^{*2}} - \frac{E}{k} \frac{1}{s} \frac{ds}{dT} \right\} = \frac{E}{k\theta}.$$

Si avec Williams et Eyring [4] on pose $s = s_0 T$, il vient

$$e^{\frac{E}{kT^*}} \left\{ \frac{E^2}{k^2 T^{*2}} + \frac{E}{kT^*} \right\} = \frac{E}{k\theta},$$

d'où, à la place de (9),

$$x + \mathrm{Log}_e(x^2 + x) = \mathrm{Log}_e y. \tag{9 b}$$

Calculant numériquement, par exemple pour $x = 20$, le premier membre de (9) et celui de (9 *b*), on trouve que la différence est de moins de 2 pour 1000, soit de l'ordre de grandeur de l'approximation que nous allons effectuer et bien plus faible que les erreurs expérimentales.

Ainsi il ne serait réellement nécessaire de reprendre le calcul que si la variation de $s$ se révélait être beaucoup plus considérable qu'on se l'imagine actuellement.

Sous cette forme implicite, nous pouvons déjà remarquer :

*a.* qu'un seul paramètre, $\theta$, intervient dans les calculs. A première vue, l'examen de (4) pouvait faire penser que la relation entre $E$ et $T^*$ dépendait surtout de $s$ (nature du phosphore) et secondairement de $\beta$ (vitesse de chauffe). En réalité les deux interviennent simultanément, par $\theta$.

*b.* qu'on n'a pas en toute rigueur une relation de proportionnalité entre $E$ et $T^*$; dans (4), la fonction $\varepsilon(s, \beta)$ dépendrait aussi de $E$.

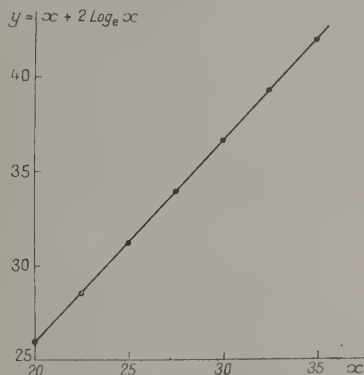



**Fig. 2. — Variation de $Y(x)$ dans l'intervalle qui nous intéresse.**

Posons pour simplifier :

$$\left.\begin{aligned} x &= \frac{E}{kT^*} = 11\,600 \frac{E^{eV}}{T^*}, \\ y &= \frac{E}{k\theta} = 11\,600 \frac{E^{eV}}{\theta}; \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

(7) s'écrit

$$x + 2\,\mathrm{Log}_e x = \mathrm{Log}_e y; \tag{9}$$

$\mathrm{Log}_e y$ varie de 25 à 40. Cela correspond pour $x$

à un intervalle de 20 à 35. Or dans cet intervalle la fonction

$$Y \equiv x + 2 \operatorname{Log}_e x$$

est très sensiblement linéaire (*fig.* 2).

Nous avons dressé une table de la fonction $Y$, et déterminé la meilleure approximation linéaire par la méthode des moindres carrés. Soient $x_i$, $Y_i$ les couples de valeurs tabulées; nous posons

$$Y = Ax + B$$

et recherchons le minimum de

$$S = \sum_i (Ax_i + B - Y_i)^2;$$

$$\frac{\partial S}{\partial A} = 0, \qquad \frac{\partial S}{\partial B} = 0;$$

$$A \sum_i x_i^2 + B \sum_i x_i = \sum_i x_i Y_i,$$

$$A \sum_i x_i + B \sum_i 1 = \sum_i Y_i$$

$\left(\sum_i 1 = \text{nombre de valeurs tabulées}\right)$. L'on trouve

$$Y = 1{,}0740x + 4{,}56,$$

l'écart maximum relatif avec les valeurs figurant dans la table étant de 2 pour 1000.

La substitution de cette expression au premier membre de (9) permet de la résoudre explicitement en $x$. Substituant les valeurs (8) de $x$ et $y$, on peut résoudre l'équation obtenue par rapport à $T^*$, mais non par rapport à $E$

$$T^* = 5\,410 \frac{E}{2{,}085 + \log_{10} \dfrac{E}{\theta}} \tag{10}$$

($E$ en électronvolts).

Pour diverses valeurs du paramètre $\theta$, nous avons alors dressé une table donnant $T^*$ pour diverses valeurs de $E$ comprises entre 0,2 et 1 eV. Ici encore, pour chacune des valeurs de $\theta$, nous trouvons des fonctions pratiquement linéaires dans cet intervalle :

$$T^* = KE + T_0. \tag{11}$$

Nous ne reproduirons pas non plus ces tables partielles et donnerons simplement les valeurs des coefficients $K$ et $T_0$ pour les valeurs de $\theta$ considérées (tableau I).

Les écarts entre $T^*$ calculés, à partir d'une valeur donnée de $E$, par (10) et (11), ne dépassent pas 2°.

La figure 3 permet de déterminer le coefficient $K$ pour les valeurs intermédiaires de $\theta$. Malgré le

TABLEAU I.

*Coefficients de la formule à appliquer pour chaque valeur de θ.*

| $\theta$ (°K). | $K$ (°/eV). | $T_0$ (°K). |
|---|---|---|
| $10^{-8}$ | 527 | 12 |
| $10^{-9}$ | 480 | 10 |
| $10^{-10}$ | 441 | 7 |
| $10^{-11}$ | 408 | 6 |
| $10^{-12}$ | 379 | 6 |
| $10^{-13}$ | 354 | 5 |

nombre restreint de points, il est aisé de tracer ce graphique à cause de sa faible courbure (⁵).

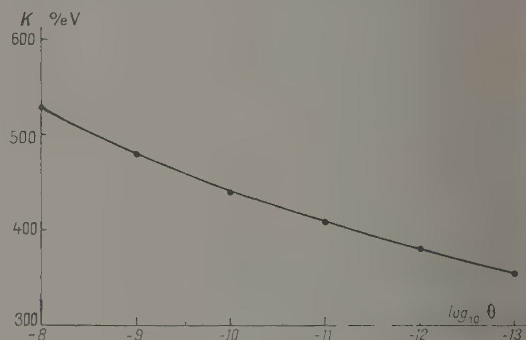



Fig. 3. — Courbe servant à déterminer le coefficient $K$.

**3. Conclusion.** — Nous sommes parvenus à une relation entre la profondeur du piège $E$ et la température de thermoluminescence $T^*$, sensiblement de la forme de celle proposée par Randall et Wilkins

$$E^{\mathrm{eV}} = \frac{T^* - T_0}{K}. \tag{11 bis}$$

En effet, l'ordonnée à l'origine n'est pas nulle, mais petite. Une forme aussi simple n'est pas rigoureuse, elle résulte de coïncidences heureuses mais fortuites : à deux reprises, une fonction implicite a pu être remplacée par une fonction linéaire dans les intervalles qui nous intéressaient.

Comment déterminer explicitement les coefficients $K$ et $T_0$, pour un couple de valeurs de $s$ (nature du corps) et $\beta$ (vitesse de chauffe) données ? On commence par calculer

$$\theta = \frac{\beta}{s}$$

($\beta$ en °/s, $s$ en s⁻¹). On se reporte alors à la courbe (*fig.* 3), que nous conseillons de tracer une fois pour

[5] On pourrait même proposer une nouvelle fois une interpolation linéaire. Mais cette fois l'erreur atteindrait 10° par eV sur $K$. L'emploi de la figure 3 est aussi simple et plus précis.

toutes à grande échelle en utilisant le tableau I. [On peut si on le désire calculer des valeurs supplémentaires en utilisant la formule générale (10)]. On obtient ainsi $K$. Pour $T_0$, une interpolation à vue sur la table suffit; il suffit en effet d'en donner la valeur à 1° près.

Application. — Pour ZnS (Cu), $s$ est de l'ordre de $10^8$ à $10^9$ s$^{-1}$. On voit sur la figure 3 que l'ancienne formule d'Urbach

$$E^{\mathrm{eV}} = \frac{T^{*\,\mathrm{oK}}}{500}$$

continue à donner un bon ordre de grandeur pour les vitesses de chauffe très grandes, voisines du degré par seconde, que l'on utilisait seules au début.

Mais avec les vitesses de chauffe beaucoup plus faibles que l'on tend de plus en plus à utiliser (en particulier à la suite des travaux de Williams [4]) pour mieux séparer les différents groupes de pièges et être moins gênés par l'inertie de l'appareil de chauffe, l'emploi de l'ancienne formule entraînerait des erreurs pouvant atteindre 20 pour 100. Par exemple, avec $s = 10^9$ s$^{-1}$ et $\beta = 0{,}03°$/s, $\theta \approx 10^{-10,5}$, on a

$$E \approx \frac{T^* - 7}{420}.$$

Pour $T^* = 500°$ K, l'ancienne formule donne $E = 1{,}00$ eV et la nouvelle 1,17 eV.

## APPENDICE.

**Méthodes diverses de détermin tion de $E$ et de $s$.** — Les déterminations de $s$ sont encore peu précises. On connaît $\log_{10} s$ à environ une demi-unité près, ce qui correspond à une erreur de 10 à 30°/eV sur le coefficient $K$. L'erreur entraînée sur $E$ par notre mauvaise connaissance de $s$ est actuellement supérieure à celle qu'entraîneraient les erreurs expérimentales de détermination de $T^*$, elles-mêmes supérieures aux approximations du calcul ci-dessus (hypothèse $s$ = const.; approximations linéaires effectuées). Mais on peut espérer connaître $s$ dans un avenir proche avec une précision meilleure pour laquelle la précision de trois chiffres donnée ici sur $K$ sera nécessaire.

La meilleure méthode de mesure de $s$ a été encore très peu utilisée, parce qu'elle nécessite de longues et multiples expériences. Elle consiste *à étudier le déclin de la phosphorescence normale à diverses températures.*

Ainsi Bünger et Flechsig [13] ont constaté que le déclin de certains KCl(Tl) était exponentiel avec une constante de temps $\tau$ donnée par (1), où

$$E = 0{,}67 \text{ eV}, \qquad s = 2{,}9 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}.$$

Mais pour la plupart des cristaux de KCl(Tl), ainsi que pour ZnS(Cu), CaS (Bi), etc., le déclin n'est pas exponentiel simple et l'on ne peut définir une constante de temps. Cela tient à l'existence de distributions complexes des profondeurs de pièges.

Cependant, *la méthode de décomposition du déclin en exponentielles* permet de déterminer la distribution des vies des pièges. C'est là une méthode de mesure de $E$ plus précise que la thermoluminescence, car une variation de $E$ de 0,05 eV fait varier $\tau$ d'un facteur 10 alors que $T^*$ ne varie que de 10 pour 100 environ. Mais, pour passer de $\tau$ à $E$, de même qu'en thermoluminescence pour passer de $T^*$ à $E$, il faut connaître $s$.

Répétant la décomposition en exponentielles pour le déclin suivi à diverses températures, on peut suivre chaque groupe sur les distributions obtenues à ces diverses températures. On applique alors (1) au maximum de chaque groupe. Dans le graphique $\log \tau \left(\frac{1}{T}\right)$ chacun d'eux fournit une droite d'ordonnée à l'origine $-\log s$.

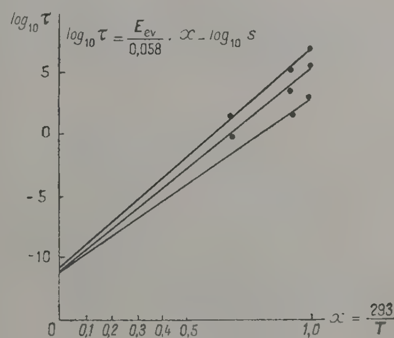



Fig. 4. — Détermination de $s$ pour trois groupes de pièges d'un CaS (Bi) [5].

On a alors $s$, et du même coup $E$. La méthode a été proposée par D. Curie [5] et appliquée à CaS (Bi); on trouve

$$s \approx 10^{10} \quad \text{à} \quad 10^{10,5} \text{ s}^{-1}.$$

La précision est déjà meilleure que par thermoluminescence, quoique le nombre d'expériences ait été beaucoup trop restreint (déclin suivi à trois températures seulement). La méthode ne semble pas avoir été appliquée à ZnS (Cu). Comme indiqué note (1), elle semble la seule assez précise pour indiquer d'éventuelles variations de $s$ avec $E$ et $T$.

Mais cette méthode présente deux inconvénients que ne présente pas la méthode de thermoluminescence :

*a.* Elle est d'application laborieuse (expériences et calculs sont longs);

*b.* Elle ne permet d'atteindre que les pièges responsables de la phosphorescence visible, c'est-à-dire dont les profondeurs sont comprises entre 0,5 et 0,75 eV.

Il est possible de déterminer approximativement $s$ par des expériences de thermoluminescence seule. Plusieurs méthodes ont été proposées :

1° Étude de *l'affaissement des courbes de thermoluminescence* tracées après avoir laissé décliner un temps $t$ à température $T$ (Randall et Wilkins [1]). Randall et Wilkins ont montré que $\log t$ est une fonction linéaire de la température $T_1$ pour laquelle l'ordonnée de la courbe de thermoluminescence est tombée de moitié. Cette droite dépend de $T$ mais l'ordonnée à l'origine n'en dépend pas et est égale à $-\log s$.

Ces auteurs donnent :

— pour CaS

$$s \approx 10^{11\pm 1} \quad s^{-1};$$

— pour ZnS

$$s \approx 10^{8\pm 1} \quad s^{-1}.$$

2° Williams et Eyring [14], partant de l'expression de l'intensité de thermoluminescence

$$I(T) = C n_0 \frac{1}{\tau} \exp\left\{-\int_{T_i}^{T} \frac{1}{\tau} \frac{dT}{\beta}\right\} \qquad (5)$$

ont montré que $\tau$ peut se calculer à toutes températures $T$ par la formule

$$\frac{1}{\tau} = \frac{d}{dT}\left\{\beta \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j}\left(\frac{\int_{T_i}^{T} I\,dT}{\int_{T_i}^{\infty} I\,dT}\right)^{j}\right\}.$$

Leurs résultats ne sont pas présentés sous la forme $s =$ const., mais $s = s_0 T$. Ils donnent ainsi pour un groupe de pièges profonds dans ZnS (Cu)

$$\frac{1}{\tau} = 2{,}29.10^5\, T \exp - \frac{14\,800}{kT}.$$

Mais, appliquant cette formule et traçant le graphique $\log\tau\left(\frac{1}{T}\right)$ on trouve une droite, de sorte que ce résultat peut aussi bien se traduire par la formule (1) avec $s =$ const. On trouve

$$s \approx 2.10^8 \quad s^{-1}.$$

3° Plus récemment, Booth [12], partant de la relation obtenue de (5) par dérivation

$$\beta \frac{E}{kT^{*2}} = s\, e^{-\frac{E}{kT^*}}$$

a fait remarquer que *deux mesures de thermoluminescence*, faites à des vitesses de chauffe différentes, suffisent pour déterminer à la fois $s$ et $E$.

On a, en effet,

$$\frac{E}{k}\left(\frac{1}{T_1^*} - \frac{1}{T_2^*}\right) = \mathrm{Log}_e\left(\frac{\beta_2}{\beta_1}\frac{T_1^{*2}}{T_2^{*2}}\right),$$

les indices 1 et 2 caractérisant les deux mesures. L'application de la méthode de Booth à notre formule générale (10) conduit à la formule pratiquement équivalente, il est vrai à peine plus simple

$$5\,410\, E^{\mathrm{eV}}\left(\frac{1}{T_1^*} - \frac{1}{T_2^*}\right) = \log_{10}\frac{\beta_2}{\beta_1}.$$

Notons que la formule de Williams et Eyring ne nécessite qu'une seule courbe de thermoluminescence, mais demande des calculs compliqués sur l'aire de cette courbe, et non une simple mesure de $T^*$.

4° Le *recoupement entre une expérience de déclin et une expérience de thermoluminescence* s'avère une méthode décevante. Il semble pourtant à première vue qu'il serait aisé d'obtenir par là au moins un ordre de grandeur, mais ce n'est pas même le cas.

Ayant mesuré la vie $\tau$ d'un groupe de pièges à la température de déclin $T$ et, d'autre part, la température de thermoluminescence $T^*$ qui lui correspond, on devrait pouvoir écrire :

$$\frac{1}{\tau} = s\, e^{-\frac{E}{kT}} \qquad (1)$$

(formule rigoureuse) et, d'autre part,

$$E \approx kT^* \log s \qquad (3)$$

(formule approchée de Randall et Wilkins), d'où, éliminant $E$ entre ces deux formules,

$$\log\tau \approx \log s \frac{T^* - T}{T}.$$

On en déduirait ensuite aisément $E$.

Mais ceci n'est pas exact parce que (3) n'est qu'une formule peu approchée. Considérons comme exemple le sulfure persistant de Guntz étudié dans [5]. Il présente un groupe de pièges dont la vie $\tau$ (maximum de la distribution) à 20° C est

$$\log_{10}\tau = 0{,}92$$

et la température de thermoluminescence correspondant à ce groupe, à la vitesse de chauffe 2,3°/s, est

$$T^* = 300 \pm 10^\circ\,\mathrm{K}.$$

Il semble aisé de déterminer $s$ à partir de ces données : pour diverses valeurs arbitraires de $s$, on calcule la profondeur $E$ correspondant, par (1), à la vie mesurée $\tau$; d'autre part, se reportant à la figure 3, on détermine dans chaque cas, connaissant $\theta$, la relation (11) à appliquer reliant $T^*$ à $E$; finalement on calcule $T^*$. La valeur de $s$ qui donnera la $T^*$ expérimentale sera la bonne.

Mais le calcul donne le résultat suivant : quoique $E$ varie fortement (de 0,5 à 0,8 eV quand $s$ varie de $10^8$ à $10^{13}$), le coefficient $K$ de (11) diminue parallèlement et finalement $T^*$ calculé ne varie que de 296 à 298° K. Pour d'autres groupes de pièges, la variation de $T^*$ calculée est plus grande, mais ne dépasse guère l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales. Tant que la précision des mesures de thermoluminescence ne sera pas très améliorée, on n'aura donc pas par là d'évaluation de $s$.

Notons que l'accord entre la valeur expérimentale $300 \pm 10°$ K et la valeur calculée 296-298° K fournit une vérification de la théorie excellente, quoique inattendue.

**Conclusion.** — La méthode de Booth nous paraît particulièrement attractive par sa simplicité. Mais, utilisant deux mesures de thermoluminescence, elle nécessite des vitesses de chauffe très différentes (pratiquement : deux appareils différents), une nette différence des $T^*$ étant obligatoire pour pouvoir envisager une précision suffisante [1]. On ne peut donc augmenter la précision *ad libitum*, car on se trouverait amené à utiliser, d'une part une vitesse de chauffe trop lente pour laquelle les maxima deviennent flous et, d'autre part, une vitesse trop rapide pour laquelle l'inertie thermique de l'appareil rend malaisée la réalisation d'une vitesse constante et l'uniformisation de la température dans le sulfure devient aléatoire.

De toute manière, la détermination de $E$ par thermoluminescence ne sera jamais aussi précise que la détermination d'après le déclin (*voir* ci-dessus). Nous avons aussi exposé plus haut pourquoi on ne saurait cependant se borner à des études de déclin. La manière d'atteindre la précision maximum sur $E$ par thermoluminescence nous paraît la suivante :

D'abord déterminer $s$ d'après le déclin comme expliqué ci-dessus. On s'assurera que $s$ varie peu avec $T$ et $E$, et reste sensiblement inchangé à l'intérieur d'un même groupe de corps (par exemple pour les ZnS).

Ceci fait, extrapoler la valeur de $s$ ainsi obtenue aux autres corps du même groupe (ou aux pièges des mêmes corps trop peu profonds pour qu'on ait pu les étudier par le déclin). Faire alors la courbe de thermoluminescence, appliquer (11) et calculer $E$.

Il s'agit en somme de profiter à la fois de la précision des mesures de déclin pour déterminer $s$, et de la commodité des mesures de thermoluminescence pour en déduire $E$.

Ce programme est en cours de réalisation. Notons pour terminer que s'il est utile de connaître les profondeurs $E$ avec précision, il est aussi utile de connaître $s$, qui n'est pas une simple inconnue auxiliaire du calcul de $E$; en particulier, la connaissance de la variation de $s$ avec $T$ et $E$ permettrait de faire un choix parmi les diverses hypothèses avancées sur la nature des pièges et le mécanisme de sortie.

[1] L'imprécision provient, en effet, principalement du terme $\left(\frac{1}{T_1^*} - \frac{1}{T_2^*}\right)$ de la formule de Booth. Si l'on admet une précision de 5° environ sur $T^*$ vers $T^* = 300°$ K :

— pour des vitesses de chauffe différant d'un facteur 5, les $T^*$ diffèrent de 20° environ et l'on a sur ce terme une erreur possible de 50 pour 100;

— pour des vitesses de chauffe différant d'un facteur 100 (on ne peut guère faire plus), les $T^*$ diffèrent de 50° environ et l'on a sur ce terme une erreur de 20 pour 100 environ.

Il est vrai qu'on peut espérer améliorer dans l'avenir la précision des pointes de $T^*$. Mais, par ailleurs, il convient d'ajouter à l'erreur sur les termes en $T^*$ une erreur de 10 pour 100, provenant des termes en $\log \beta$.

En résumé, on ne peut guère attendre mieux qu'un ordre de grandeur de la méthode de Booth. Elle reste cependant très intéressante, car on aura cet ordre de grandeur en 2 h environ, tandis que par la méthode usuelle, si l'expérience de thermoluminescence ne demande qu'un temps de cet ordre, la détermination préalable de $s$ nécessite plusieurs jours.

Manuscrit reçu le 12 novembre 1954.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Randall J. T. et Wilkins M. H. F. — *Proc. Roy. Soc.*, 1945, A **184**, 372-375.

[2] Urbach F. — *Wiener Ber.*, 1930, II*a*, **139**, 363. *Voir* aussi : Cornell Symposium, Wiley, 1948, p. 127.

[3] Katz M. L. et Solomoniouk R. E. — *Dokl. Akad. Nauk.*, 1939, **34**, 682. — On trouvera de nombreuses références dans : Katz M. L. — *Ouspiekni Fizitch. Nauk.*, 1954, **52**, 660-661.

[4] Williams F. E. et Eyring H. — *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 289-304.
Williams F. E. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1949, **39**, 648-654.

[5] Curie D. — *Thèse*, Paris, 1951, *Ann. Phys.*, 1952, **7**, 799-848.

[6] Pringsheim P. — Fluorescence et Phosphorescence, Inters. Pub., 1949, p. 554.

[7] Garlick G. F. J. — Luminescent Materials, Clarendon, 1949, p. 29-43.

[8] Leverenz H. W. — Luminescence of Solids, Wiley, 1950, p. 177.

[9] Bube R. H. — *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 70-80.

[10] Crozet A. — *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 47 S.

[11] Curie D. — *J. Physique Rad.*, 1951, **12**, 928; *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 154; *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 514.

[12] Booth A. H. — *Canad. J. Chem.*, 1954, **32**, 2, 214-215.

[13] Bünger W. et Flechsig W. — *Z. Physik*, 1931, **67**, 42.

[14] Williams F. E. — Cornell Symposium, Wiley, 1948, p. 346.

# CONSIDÉRATIONS SUR LA TRANSFORMATION DE LORENTZ ET LE CARACTÈRE DE GROUPE

Par A. METZ.

**Sommaire.** — La transformation de Lorentz, qui exprime mathématiquement la Cinématique de la Relativité, ne constitue pas un groupe lorsque les vitesses sont de directions quelconques.

Cela provient de ce que les angles sont modifiés, en relativité, lorsqu'on passe d'un système à un autre. Mais le recours à des axes obliques ne rétablit pas les propriétés du « groupe ».

Lorsqu'on passe d'un système solide de référence, avec des axes bien déterminés, à un autre système par une transformation de Lorentz, le résultat n'est pas le même que si l'on passe par l'intermédiaire d'un ou plusieurs solides en mouvement de translation uniforme. Ce sont les orientations des axes qui varient suivant les intermédiaires. Ces variations ne peuvent gêner les physiciens que dans des cas assez rares.

1. On sait que les transformations de Lorentz forment un groupe au sens mathématique du mot, lorsque les vitesses relatives des systèmes considérés sont parallèles à un des axes de coordonnées.

Lorsque les vitesses sont de direction quelconque par rapport aux axes (et l'on est bien obligé de considérer ce cas, notamment lorsqu'il s'agit de « composer » des vitesses de systèmes qui ne sont pas parallèles entre elles) les transformations de Lorentz ne forment pas un « groupe » ainsi que l'a démontré M. V. Lalan [1].

Il y a là quelque chose de peu satisfaisant, et même d'inquiétant à première vue, pour le physicien. La notion de « groupe » paraît en effet correspondre exactement à la notion de transformation physique. Si l'on considère plusieurs systèmes de référence dont les vitesses sont parallèles, on peut toujours choisir des axes parallèles à ces vitesses, et alors s'applique la transformation « canonique » de Lorentz, bien connue sous la forme :

$$x' = \frac{x - vt}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad y' = y, \quad z' = z, \qquad t' = \frac{t - \frac{v}{c^2}x}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \tag{1}$$

qui permet de passer d'un système $S$, où les coordonnées sont $x$, $y$, $z$, $t$ au système $S'$, où elles sont $x'$, $y'$, $z'$, $t'$.

Si, de là, on passe à un troisième système $S''$ (de vitesse $v'$ par rapport à $S'$, parallèlement à $Ox'$) en exprimant $x''$, $y''$, $z''$, $t''$ par rapport à $x$, $y$, $z$, $t$, on trouve encore des équations semblables, mais où la vitesse $v$ est remplacée par l'expression $\frac{1 + \frac{v''}{c^2}}{v + v'}$ qu'on appelle la *vitesse résultante* $v''$.

Si l'on remplace le système intermédiaire $S$, par un autre ($S'_1$ ou $S'_2$) tout à fait différent, pourvu que la vitesse résultante $v''$ soit la même, on aboutira toujours aux mêmes coordonnées $x''$, $y''$, $z''$, $t''$ en dernière analyse. C'est là ce qui implique le caractère mathématique de « groupe ».

Tout cela paraît logique et normal. Comment peut-il en être autrement lorsque les vitesses ne sont pas parallèles à un des axes de coordonnées ? N'en résulte-t-il pas un vice inadmissible pour la transformation de Lorentz, et peut-être même pour la Cinématique de la Relativité, dont cette transformation est l'expression ?

2. Les équations de Lorentz, dit-on souvent, conservent l'expression

$$x^2 + y^2 + z^2 - c^2 t^2$$

Or l'ensemble des transformations qui conservent cette expression forme un groupe. Mais, comme le fait remarquer M. Lalan [2], cet ensemble contient aussi les rotations spatiales (qui conservent $x^2+y^2+z^2$ en laissant $t$ inchangé) que l'on ne comprend pas, en général, sous le nom de transformations de Lorentz. Si l'on appelle, avec lui, « transformations spéciales de Lorentz » celles qui n'impliquent aucune rotation spatiale, on s'aperçoit que *la composition de deux telles transformations*, dans le cas général, *ne donne pas une transformation spéciale de Lorentz* : elle en diffère par une rotation spatiale.

Il s'agit donc de définir exactement la transformation spéciale de Lorentz. Soit un solide $S$ avec des axes bien définis $Oxy$ (inutile de faire intervenir ici la troisième dimension d'espace) et un autre solide $S'$, en translation uniforme par rapport à $S$ avec une vitesse $v$ faisant un angle $\theta$ avec l'axe $Ox$. Quels axes devons-nous prendre dans $S'$ pour définir les coordonnées $x'$, $y'$ et $t'$ dont les expressions en fonction de $x$, $y$ et $t$ formeront une transfor-

mation n'impliquant aucune rotation spatiale ?

Dans la Mécanique classique la réponse est simple : on prend des axes $Ox'y'$ qui coïncident avec $Oxy$ au temps $t = 0$.

Ici c'est impossible, car la Cinématique de la Relativité ne conserve pas les angles (¹), et l'on ne peut pas trouver d'axes rectangulaires, tracés comme tels dans S′, qui coïncident avec $Oxy$ au temps $t=0$, comme on le verra plus loin de façon précise.

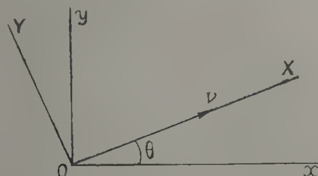



Fig. 1.

Que faire ? Nous connaissons la transformation « canonique » de Lorentz qui s'applique au cas où la vitesse est parallèle à un des axes. Faisons donc un changement de coordonnées, une « rotation spatiale » dans S et soient OXY les nouvelles coordonnées, OX étant la direction de la vitesse $v$. On a :

$$\left.\begin{aligned} X &= x\cos\theta + y\sin\theta, \\ Y &= y\cos\theta - x\sin\theta. \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

A ces nouvelles coordonnées correspondent, dans S′, des coordonnées $X'$ et $Y'$ faciles à déterminer car nous nous trouvons alors dans un cas d'exception : celui des angles droits dont un des côtés est parallèle à la vitesse relative des systèmes considérés et qui se *conservent* d'un système à l'autre. On peut alors trouver des axes rectangulaires OX′ OY′ qui coïncident avec OX et OY au temps $t = 0$, et c'est entre les coordonnées ainsi déterminées qu'ont lieu les relations :

$$\left.\begin{aligned} X' &= \frac{X - vt}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}, \qquad Y' = Y. \\ t' &= \frac{t - \frac{v}{c^2}X}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}. \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

Pour déterminer maintenant les axes $Ox'y'$ correspondant à $Oxy$ « sans rotation spatiale », il faut faire, dans S′, un nouveau changement de coordonnées, l'angle $x'OX'$ étant, dans S′, égal à l'angle $xOX$ (c'est-à-dire θ) dans S. On a donc :

$$\left.\begin{aligned} X' &= x'\cos\theta + y'\sin\theta \\ Y' &= y'\cos\theta - x'\sin\theta \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

En substituant dans (3) à $X$, $Y$, $X'$, $Y'$ leurs valeurs tirées de (2) et de (4), on obtient entre $x$, $y$, $t$, $x'$, $y'$, $t'$ des relations (²) qui constituent la « transformation spéciale de Lorentz » correspondant aux axes $Oxy$ et à la vitesse $v$.

Si l'on désigne par $R$ la transformation (2), l'ensemble des équations (4) est désigné par $R^{-1}$; les équations (3) qui constituent la transformation canonique de Lorentz, étant désignées par $L$, la transformation spéciale résultant des substitutions indiquées s'écrit en langage symbolique $R^{-1}LR$.

3. Les difficultés rencontrées avec les axes rectangulaires nous amènent à examiner le cas des axes formant entre eux un angle quelconque. Soient $Ox$,

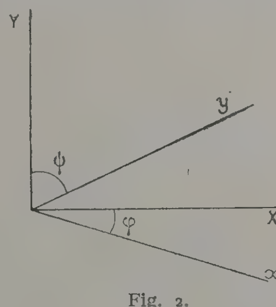



Fig. 2.

$Oy$ de tels axes, tracés sur un solide S. Soit OX la droite menée de O parallèlement à la vitesse $v$, et OY la perpendiculaire à OX. Soit :

$$xOX = \varphi \qquad \text{et} \qquad yOY = \psi;$$

$X$ et $Y$ s'expriment en fonction de $x$ et $y$ par :

$$\left.\begin{aligned} X &= x\cos\varphi + y\sin\psi \\ Y &= y\cos\psi - x\sin\varphi \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

Dans S′ nous pouvons définir d'autres axes $Ox'y'$ tels que

$$\widehat{x'OX'} = \varphi' \qquad \text{et} \qquad \widehat{y'OY'} = \psi'$$

de sorte que

$$\left.\begin{aligned} X' &= x'\cos\varphi' + y'\sin\psi' \\ Y' &= y'\cos\psi' - x'\sin\varphi' \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

La substitution dans (3) à $X$, $Y$, $X'$ et $Y'$ de leurs

(¹) Toute cinématique qui admet une contraction des longueurs admet forcément aussi, par le fait même, une modification des angles quand on passe d'un système de référence à un autre. C'est ainsi que le calcul rigoureux de l'expérience de Michelson fait dans un système de référence où l'interféromètre est considéré comme en mouvement, exige une correction d'angle pour la « glace à 45° », dont l'angle est réglé dans le système du laboratoire [3].

(²) Bien entendu, le temps ne change pas quand on passe de $x$ et $y$ à $X$ et $Y$, ni quand on passe de $X'$ et $Y'$ à $x'$ et $y'$. Un solide immobile ou en translation uniforme par rapport à un système de Galilée admet une infinité de systèmes d'axes de coordonnées, mais il n'y a qu'un temps propre.

valeurs tirées de (5) et (6) donne une transformation très générale.

Si $\varphi = \psi$, les axes O$xy$ sont rectangulaires. Si $\varphi' = \psi'$ ce sont les axes O$x'y'$ qui sont rectangulaires.

Si $\varphi = \psi = \varphi' = \psi'$, les transformations obtenues, pures de toute rotation sont les « transformations spéciales de Lorentz » définies au paragraphe précédent.

Si $\varphi = \psi$ et *séparément* $\varphi' = \psi'$, les transformations, qui portent sur des axes O$xy$ et O$x'y'$ rectangulaires, comprennent non seulement les transformations « spéciales de Lorentz », mais aussi les rotations spatiales et les transformations « composées » de transformations spatiales et de rotations. C'est l'ensemble ainsi constitué qui forme le « groupe » des transformations conservant

$$x^2 + y^2 + z^2 - c^2 t^2$$

Revenant à la condition dont il a été question plus haut, si nous voulons que pour $t = 0$, l'axe $y' = 0$ (³) coïncide avec $y = 0$, c'est-à-dire avec O$x$, nous trouvons :

$$\operatorname{tg} \varphi' = \operatorname{tg} \varphi \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}. \tag{7}$$

Si nous voulons que pour $t = 0$ l'axe $x' = 0$ coïncide avec O$y$, nous trouvons :

$$\operatorname{tg} \psi = \operatorname{tg} \psi' \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}. \tag{8}$$

Cette condition impose donc, si O$xy$ est un système d'axes rectangulaires, que O$x'y'$ soit un système d'axes obliques, formant un angle aigu dans le solide S′. Permettrait-elle de retrouver les propriétés du « groupe » ?

Si nous substituons dans (3) à $X$, $Y$, $X'$, $Y'$, leurs valeurs tirées de (5) et (6) et si nous remplaçons, dans les équations obtenues, $\varphi'$ et $\psi'$ par leurs valeurs tirées des équations (7) et (8), nous obtenons une transformation qui fait passer, d'axes bien définis O$xy$ dans S, à des axes O$x'y'$ dans S′, qui sont fonction des premiers et coïncident avec eux pour $t = 0$.

La *même* transformation appliquée pour passer du solide S′ à un autre S″ en mouvement par rapport à celui-ci amènerait à tracer dans S″ des axes qui coïncident avec O′$x'y'$ pour $t' = 0$. Soient O$x''_1$, $y''_1$, les axes ainsi obtenus.

(³) C'est ce que M. Lalan appelle « l'apparence de l'axe O$x'$ pour $t = 0$ », reprenant ainsi l'expression courante qu'on emploie quand on dit que les longueurs d'un solide « paraissent » contractées lorsqu'on utilise un système de référence où ce solide est « en mouvement ».

Bien entendu, il ne s'agit pas ici d'apparences subjectives, dues à l'imagination ou à l'esprit de l'observateur, mais de résultats de mesures réelles et objectives.

Dans le langage de l'espace-temps, il s'agit de la coupe, par $t = 0$, du « plan d'univers » formé de toutes les droites d'univers des points de O$x'$.

Nous pouvons déterminer la vitesse de S″ par rapport à S et appliquer la même transformation, directement de S à S″. Nous obtenons ainsi des axes O$x''y''$ qui coïncident avec O$xy$ pour $t = 0$.

Ces axes ne sont pas les mêmes que les axes O$x''_1$ $y''_1$, obtenus précédemment. En effet, ceux-ci sont des ensembles de points du solide S″, dont le mouvement est, par hypothèse, distinct de celui du solide S′. Donc, s'ils coïncident avec les droites O$x'$ et O$y'$ (qui sont des ensembles de points du solide S′) pour $t' = 0$, ils ne peuvent coïncider avec O$x'$ et O$y'$ pour $t = 0$, qui est distinct de $t' = 0$ (ils ne le pourraient que si O$x''$ ou O$y''$ étaient des droites communes de S′ et de S″, ce qu'on ne suppose pas). Ils ne peuvent donc coïncider avec O$x$ et O$y$ pour $t = 0$, puisque ceux-ci sont confondus pour $t = 0$ avec $ox'$ et $oy'$. Les propriétés caractéristiques du « groupe » ne sont donc pas vérifiées.

Pour être sûr d'obtenir, après un ou plusieurs intermédiaires, les mêmes axes (ceux qui coïncident avec O$xy$ pour $t = 0$), il faudrait s'astreindre, à chaque passage d'un système à un autre (par exemple de S′ à S″) à prendre pour axes de coordonnées ceux qui correspondent à O$xy$ pour $t = 0$, alors même que ces systèmes, n'ont plus rien à voir avec le temps $t$, qui est, par définition, celui de S. Cette manière de faire aura peut-être son intérêt pour certains problèmes physiques, mais elle n'a rien de commun avec la théorie mathématique des groupes.

4. Reprenons les cas des axes rectangulaires tel qu'il a été envisagé au paragraphe 2. Nous pouvons essayer d'atteindre le solide S′ par la composition de deux translations. Pour simplifier les calculs, supposons que la première translation, de vitesse $v_1$, soit parallèle à O$x$ et conduise à un système solide S$_1$ avec des axes O$x_1$ $y_1$ et la seconde de vitesse $v'_1$, parallèle à O$y_1$ [4].

On a

$$x_1 = \frac{x - v_1 t}{\sqrt{1 - \frac{v_1^2}{c^2}}}, \qquad y_1 = y, \qquad t_1 = \frac{t - \frac{v_1}{c^2} x}{\sqrt{1 - \frac{v_1^2}{c^2}}}$$

$$x'_1 = x_1; \qquad y'_1 = \frac{y_1 - v'_1 t_1}{\sqrt{1 - \frac{v'^2_1}{c^2}}}; \qquad t'_1 = \frac{t_1 - \frac{v'_1}{c^2} y}{\sqrt{1 - \frac{v'^2_1}{c^2}}}$$

La vitesse résultante, c'est-à-dire la vitesse, par rapport à S, du solide qui correspond à la seconde translation, s'obtient en cherchant les coordonnées $x$, $y$, au temps $t = 1$, du point qui, entraîné avec cette translation, se trouvait à l'origine au temps $t = 0$. On trouve pour abscisse $v_1$ et pour ordonnée $v'_1 \sqrt{1 - \frac{v_1^2}{c^2}}$

Ce solide coïncide donc avec S′ (dont la vitesse par rapport à S a pour grandeur $v$ et fait avec $Ox$ l'angle $\theta$) si

$$v_1 = v\cos\theta \qquad \text{et} \qquad v'_1\sqrt{1-\frac{v_1^2}{c^2}} = v\sin\theta.$$

Comparons les axes de coordonnées ainsi déterminés avec ceux qui correspondent à la transformation directe de S à S′. On voit facilement que, pour $t = 0$, $x'_1 = 0$ coïncide avec $x = 0$, c'est-à-dire avec $Oy$. Quant à l'axe $y'_1 = 0$ pour $t = 0$, son équation est

$$y = -\frac{v_1 v'_1}{c^2}\,\frac{x}{\sqrt{1-\frac{v_1^2}{c^2}}}.$$

Ces axes diffèrent donc nettement des axes $Ox'$ et $Oy'$ qui pour $t = 0$, sont tous deux des obliques par rapport à $Ox$ et $Oy$.

On peut d'ailleurs aussi aboutir au même solide S′ par la composition de deux autres translations, la première (S à $S_2$) parallèle à $Oy$, la seconde ($S_2$ à S′) parallèle à $Ox_2$). Un calcul analogue montre que, cette fois, c'est l'axe $y'_2 = 0$ qui coïncide avec $Ox$ pour $t = 0$, et l'axe $x'_2 = 0$ qui est une oblique.

On voit par cet exemple que si la Cinématique de la Relativité, dans le passage d'un système à un autre, *conserve* les angles droits dont un des côtés est parallèle à la direction de la vitesse relative des systèmes, ce privilège n'est pas maintenu pour le résultat de deux passages de ce genre, à angle droit l'un par rapport à l'autre. En effet, chacun de ces passages implique une contraction dans le sens de la vitesse, de sorte que leur composition ne conserve pas les angles.

On voit surtout par là que la composition de deux transformations de Lorentz (de S à $S_1$, puis de $S_1$ à S′, ou de S à $S_2$, puis de $S_2$ à S′) ne donne pas le même résultat que la transformation directe faisant passer de S à S′; de plus, ce résultat dépend des intermédiaires choisis ([4]).

Ce qui varie, c'est l'orientation des axes résultant de la règle adoptée plus haut (« les axes $Ox'$ et $Oy'$ doivent faire, dans S′, avec OX′ et OY′, les mêmes angles que les axes $Ox$, $Oy$ font dans S avec OX et OY »). M. Lalan [5] a démontré récemment que la direction ainsi obtenue *n'est pas intégrable*, ce qui correspond bien au fait que la transformation n'a pas le caractère de groupe.

5. La cohérence de la Cinématique de la Relativité restreinte n'est pas atteinte par ces propriétés.

En effet, si nous avons noté des événements par rapport à un système de coordonnées $Oxy$ lié à un solide S et si nous cherchons à les noter par rapport à un autre solide S′, en mouvement de translation uniforme par rapport à S avec une vitesse $v$, nous pourrons toujours le faire, comme on l'a vu plus haut (§ 2) en passant d'abord, dans S, à des axes OXY dont l'un est parallèle à cette vitesse, puis à des axes OX′Y′ qui coïncident avec OXY au temps $t = 0$.

Les distances respectives des différents points du solide S′, les angles et les figures que forment les lignes tracées sur ce solide, le temps $t'$ et les repérages possibles des différents « événements » par rapport à des points déterminés de ce solide sont dès lors connus, déterminés sans ambiguïté.

Le passage de OX′Y′ au système $Ox'y'$, qui convient à la « transformation spéciale de Lorentz » à partir de $Oxy$ (§ 2) n'est, par définition, qu'une rotation des axes, qui ne change pas ces éléments.

L'emploi de systèmes de références intermédiaires $S_1$ ou $S_2$ avec des vitesses orientées de façon quelconque, ne les change pas non plus. En effet, toutes les transformations utilisées conservent

$$x^2 + y^2 + z^2 - c^2t^2$$

Si l'on aboutit, en fin de compte, au même *temps*, les systèmes de coordonnées obtenus ne pourront différer entre eux que par des transformations qui conservent $x^2 + y^2 + z^2$ (ou $x^2 + y^2$ dans les exemples précédents, où nous n'avons pas fait intervenir la troisième dimension de l'espace). Ce sont donc aussi, par rapport au système de coordonnées OX′Y′, des rotations spatiales.

C'est par l'orientation des axes *par rapport à* OX′Y′ que ces différents systèmes de coordonnées diffèrent. Nous avons vu au paragraphe 4 qu'ils diffèrent par l'orientation des axes (ou plutôt de ce qu'ils deviennent pour $t = 0$) *par rapport au solide de départ*.

L'un entraîne l'autre, et nous avons vu au paragraphe 3 les relations entre les orientations pour $t = 0$ et pour $t' = 0$. Les orientations dans S et dans S′ ont d'ailleurs un repère commun, c'est l'axe OX, confondu avec OX′ et défini par la direction de la vitesse relative des solides.

Les physiciens s'occupent rarement de l'orientation des axes, car ils situent les objets et les événements d'un laboratoire par rapport à des repères qui sont eux-mêmes des objets et des événements de ce laboratoire.

S'ils doivent considérer deux systèmes de référence en mouvement l'un par rapport à l'autre, ils introduisent des coordonnées, mais ils cherchent toujours pour simplifier les calculs en appliquant les équations de la transformation canonique, à prendre un des axes parallèle à la vitesse.

C'est seulement s'ils sont obligés, dans quelque problème, d'introduire plusieurs systèmes de réfé-

([4]) Ceci est encore vrai, bien entendu — mais les calculs sont beaucoup plus compliqués — dans le cas de la composition de vitesses faisant entre elles des angles quelconques.

rence, animés les uns par rapport aux autres de vitesses de directions quelconques, qu'ils auront à se servir des propriétés mathématiques des transformations *qui ne forment pas un groupe*. Il importe alors qu'ils soient au courant de ces propriétés et de leur signification réelle au point de vue physique.

Manuscrit reçu le 18 juin 1954.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Lalan V. — Sur les postulats qui sont à la base des cinématiques. *Bull. Soc. Math.*, 1937, 16.
[2] Lalan V. — *Ann. Phys.*, 1953, **8**, 653.
[3] Metz A. — *C. R. Acad. Sc.*, 1924, **178**, 314 et 1265.
[4] Metz A. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **237**, 29.
[5] Lalan V. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 2297.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM. TOME 16, MARS 1955, PAGE 210.

# THÉORIE DE LA DÉCHARGE HAUTE FRÉQUENCE DANS LES GAZ AUX BASSES PRESSIONS. CALCUL DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION DES ÉLECTRONS

Par Jean SALMON,
Laboratoire de Physique atomique et moléculaire du Collège de France.

**Sommaire.** — La recherche des conditions d'amorçage d'une décharge de ce type nécessite la connaissance de la fonction de distribution des électrons présents au sein du gaz que l'on obtiendra en résolvant l'équation de Boltzmann à l'aide d'une méthode d'approximations successives.

Dans ce but, après une étude élémentaire du mouvement d'un électron dans un champ oscillant on procède à un calcul détaillé des termes de l'équation de Boltzmann relatifs aux collisions élastiques et inélastiques.

On montre alors que la fonction de distribution des vitesses est, au premier ordre près, Mawellienne, et on donne l'équation qui permet de déterminer la température des électrons correspondante. On explicite enfin les termes du premier ordre et on donne la forme générale de l'équation d'évolution de la densité électronique.

**1. Introduction.** — Les théories proposées ces dernières années pour expliquer le phénomène de la décharge haute fréquence dans un gaz se sont révélées satisfaisantes dans le domaine des pressions pour lesquelles la probabilité d'ionisation des molécules par les électrons présents au sein du gaz est assez élevée pour expliquer l'accroissement de la densité électronique. Aux basses pressions (1 à 50 $\mu$ Hg), il n'en est plus toujours ainsi et l'on conçoit qu'il faille alors modifier les théories existantes pour retrouver des résultats corrects. Dans cet article nous effectuerons le calcul de la fonction de distribution des électrons présents au sein du gaz et soumis à l'action d'un champ haute fréquence. Les résultats obtenus nous premettront de donner plus tard les conditions d'amorçage.

**2. Mouvement d'un électron dans un gaz sous l'effet d'un champ haute fréquence.** — Avant d'utiliser les équations générales de la Mécanique statistique pour une étude rigoureuse du phénomène, il est bon d'analyser le mouvement d'un électron soumis à l'action d'un champ haute fréquence d'amplitude constante et de direction fixe.

$$\mathbf{E}_t = \mathbf{E} \cos \omega t \qquad (1)$$

$E$, amplitude du champ exprimée en volts par centimètre;

$F$, fréquence en cycles par seconde.

Si l'électron était libre et possédait une vitesse initiale $v_0$ parallèle au champ, il effectuerait une oscillation d'amplitude

$$\Delta x = 0{,}44 \cdot 10^{14} \frac{E}{F^2} \qquad (\Delta x \text{ en cm}), \qquad (2)$$

avec une vitesse variant selon la loi

$$v = \Delta v \sin \omega t + v_0.$$

$$\Delta v = 0{,}94 \cdot 10^{7} \frac{E}{F} \qquad (3)$$

$\Delta v$ en électrons-volts.

Mais au sein du gaz ont lieu des chocs élastiques entre les molécules et l'électron.

Supposons qu'une de ces collisions se produise à un instant $t_1$ alors que l'électron possède la vitesse $v_1$. Après le choc, l'électron repart dans une direction différente en général de sa direction initiale avec une vitesse à peine inférieure à $v_1$ puisque la molécule en jeu possède une masse beaucoup plus grande. Il est aisé de montrer que si l'électron effectue une nouvelle collission à l'instant $t_1 + \tau_1$ son énergie cinétique s'est en moyenne accrue dans l'intervalle de la quantité

$$m\frac{\Delta v^2}{2}(1 - \cos\omega\tau_1)$$

Comme les chocs sont incessants, il semblerait que cette énergie dut croître indéfiniment. Il n'en est pas ainsi car au delà d'une certaine vitesse la section efficace de collision diminue et l'énergie cinétique moyenne prend une valeur d'équilibre. Si celle-ci est suffisante, l'électron peut alors ioniser les molécules du gaz, ce qui crée un apport continuel de nouveaux électrons. Lorsque cet apport compense les pertes par diffusion et recombinaison, la densité électronique croît et la décharge s'amorce. Il se trouve, en effet, toujours au moment de l'application du champ, quelques électrons au sein du gaz qui serviront de point de départ à une multiplication éventuelle.

Une telle explication du phénomène ne peut subsister entièrement lorsque la probabilité d'ionisation est trop faible, c'est-à-dire aux basses pressions. Il faut envisager d'autres processus d'apport de nouveaux électrons tels que l'émission secondaire des parois.

Mais dans le premier comme dans le second cas, il convient tout d'abord de calculer la fonction de distribution des électrons dans le champ haute fréquence sans introduire de conditions aux limites, c'est-à-dire sans tenir compte du rôle des parois. On obtiendra une expression générale à partir de laquelle on pourra chercher une solution définitive pour chaque cas particulier.

### 3. Équation de Boltzmann. État Maxwellien.

— Nous commencerons par un bref rappel de quelques points fondamentaux de la Mécanique statistique des gaz. Dans celle-ci, à chaque espèce de particules, on associe une fonction de distribution $f[t, x, y, z, u, v, w]$ que nous désignerons également par $f[t, \mathbf{r}, \mathbf{c}]$. $t$ représente le temps, $\mathbf{r}$ est un vecteur d'origine o et de composantes $z, x, y$ définissant la position de la particule, $\mathbf{c}$ est le vecteur vitesse de la particule et dans un espace dit espace des vitesses on lui associe les coordonnées cartésiennes $u, v, w$ et les coordonnées sphériques $c, \alpha, \varphi$ (voir *fig.* 1).

Les éléments de volume dans ces deux espaces sont respectivement $d\tau$ et $dC$

$$\left.\begin{aligned} d\tau &= dx\,dy\,dz. \\ dC &= du\,dv\,dw = c^2 \sin\alpha\,d\alpha\,d\varphi\,dc. \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Le nombre de particules occupant les volumes $d\tau$ et $dC$ est $dn$

$$dn = f\,d\tau\,dC \quad (5)$$

et la valeur moyenne d'une fonction $g(c)$ est $\bar{g}$,

$$\bar{g} = \frac{\iiint\!\!\iiint g f\,d\tau\,dC}{\iiint\!\!\iiint f\,d\tau\,dC}, \quad (6)$$

les intégrales étant étendues à la totalité des espaces.

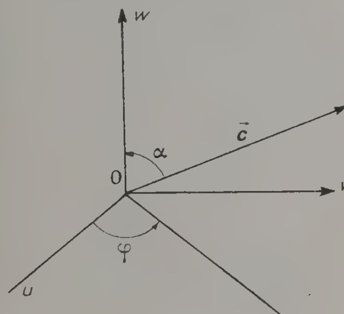



Fig. 1.

Dans le cas où les particules sont soumises à l'action d'une force extérieure $\mathbf{F}_{ex}$ ne dépendant que de $t$ et de $\mathbf{r}$, la fonction de distribution $f$ est solution de l'équation de Boltzmann ([1])

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{c}\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial r} + \frac{\mathbf{F}_{ex}}{m}\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial c} + \frac{\partial_e f}{\partial t} + \frac{\partial_i f}{\partial t} + q, \quad (7)$$

$\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial r}$, gradient de $f$ dans l'espace des positions;

$\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial c}$, gradient de $f$ dans l'espace des vitesses;

$\frac{\partial_e f}{\partial t}$, contribution des chocs électriques à la variation de $f$;

$\frac{\partial_i f}{\partial t}$, contribution des chocs inélastiques à la variation de $f$;

$q$, source de nouvelles particules;

$m$, masse des particules en jeu.

Dans un gaz où les molécules ne sont soumises qu'à l'influence de leurs chocs mutuels et où la densité $n$ est uniforme, la fonction de distribution est Maxwellienne

$$f = n\left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mc^2}{2KT}}. \quad (8)$$

ce qui donne pour la valeur moyenne de l'énergie

([1]) Pour la démonstration de cette formule, *voir* : Chapman et Cowling. The Matematical theory of non uniform gases, p. 46.

cinétique

$$\frac{1}{2} m \overline{c^2} = \frac{3}{2} KT, \qquad (9)$$

$T$, température;
K, constante de Boltzmann;
$n$, nombre de particules par unité de volume.

**4. Fonctions de distribution des molécules et des électrons.** — Durant le temps très court qui sépare l'application du champ haute fréquence de l'amorçage de la décharge, les particules présentes au sein du gaz sont les molécules de masse $m_1$, les électrons de masse $m$ et de charge $e$ ainsi que différentes espèces d'ions. Nous pouvons admettre que la densité $N_1$ des molécules est beaucoup plus forte que les densités $n$ et $n'$ des électrons et des ions. Dans ces conditions l'influence des chocs molécules-électrons et molécules-ions est négligeable devant l'influence des chocs molécules-molécules.

Comme, d'autre part, aucune force extérieure n'agit sur les molécules, celles-ci possèdent une fonction de distribution maxwellienne $f_1$ correspondant à la température du gaz $T_1$

$$f_1 = N_1 \left( \frac{m_1}{2\pi K T_1} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m_1 c_1^2}{2KT_1}}, \qquad (10)$$

$N_1$, nombre de molécules par centimètre cube.

La fonction de distribution des électrons sera désignée par $f$. Pour ceux-ci les chocs électrons-molécules sont beaucoup plus nombreux que les chocs électrons-ions ou électrons-électrons. Aussi jouent-ils un rôle prépondérant de telle sorte que le calcul des termes $\frac{\partial f_e}{\partial t}$ et $\frac{\partial f_i}{\partial t}$ de l'équation (7) s'effectue en ne tenant compte que de cette espèce de collisions. Quant à la force extérieure agissant sur les électrons, elle s'écrit

$$\mathbf{F}_{ox} = e\mathbf{E} \cos \omega t, \qquad \omega = 2\pi F \qquad (11)$$

**E** désignant le champ haute fréquence dont l'amplitude est uniforme et dont la direction est en tous points parallèle à l'axe O$z$.

L'équation (7) devient

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{c} . \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial r} + \mathbf{\Gamma} . \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial c} \cos \omega t = \frac{\partial_e f}{\partial t} + \frac{\partial_i f}{\partial t} + q, \qquad (12)$$

avec

$$\mathbf{\Gamma} = \frac{e}{m} \mathbf{E} \quad (^2).$$

Nous choisirons une solution du type [1]

$$f = f_0 [t, r, c] + (\mathbf{\Gamma} . \mathbf{c}) \left[ a(c) \cos \omega t + b(c) \sin \omega t + p \left( \vec{\mathbf{r}} \right) \right], \qquad (13)$$

avec

$$\mathbf{\Gamma} . \mathbf{c} = \Gamma c \cos \alpha. \qquad (14)$$

Le terme essentiel est $f_0$. Il possède la symétrie sphérique dans l'espace des vitesses puisqu'il ne dépend que du module de **c**. Dans le second terme, le produit scalaire $(\mathbf{\Gamma} . \mathbf{c})$ traduit l'influence de la direction du champ sur la distribution des vitesses. Par contre, $a$ et $b$ ne dépendent que de $c$ et $p$ ne dépend que de la position de l'électron.

On a, par conséquent :

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{a}}{\mathrm{d}\mathbf{c}} = \frac{\mathbf{c}}{c} \frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}c},$$

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{b}}{\mathrm{d}\mathbf{c}} = \frac{\mathbf{c}}{c} \frac{\mathrm{d}b}{\mathrm{d}c},$$

$$\frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{c}} = \frac{\mathbf{c}}{c} \frac{\partial f_0}{\partial c}.$$

Portant l'expression (13) dans la partie gauche de (7), on obtient

$$\Gamma^2 \cos \omega t \left[ a \cos \omega t + b \sin \omega t + p + c \cos^2 \alpha \left( \frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}c} \cos \omega t + \frac{\mathrm{d}b}{\mathrm{d}c} \sin \omega t \right) \right] + [\mathbf{\Gamma c}] \left[ - a\omega \sin \omega t + b\omega \cos \omega t + \frac{1}{c} \frac{\partial f_0}{\partial c} \cos \omega t \right] + \mathbf{c} \frac{\partial f_0}{\partial r} + [\mathbf{\Gamma c}] . \left[ \mathbf{c} \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial r} \right] + \frac{\partial f_0}{\partial t} = \frac{\partial_e f}{\partial t} + \frac{\partial_i f}{\partial t} + q. \qquad (15)$$

Il faut maintenant chercher à calculer les termes de droite et tout d'abord le terme $\frac{\partial f_e}{\partial t}$ relatif aux collisions élastiques.

**5. Collisions élastiques. Calcul de $\frac{\partial_e f}{\partial t}$.** — Dans l'analyse de ces collisions, nous désignerons par **c** et **c'** les vitesses initiales et finales de l'électron et par $\mathbf{c}_1$ et $\mathbf{c}'_1$ les vitesses initiales et finales de la molécule.

Nous introduirons également les vecteurs vitesses relatives **g** et **g'**

$$\mathbf{g} = \mathbf{c} - \mathbf{c}_1, \qquad \mathbf{g}' = \mathbf{c}' - \mathbf{c}'_1,$$
$$|\mathbf{g}| = g, \qquad |\mathbf{g}'| = g'$$

et désignerons par $\theta$ l'angle de ces deux vecteurs (*fig.* 2). Les lois de conservation de l'énergie cinétique et de la quantité de mouvement permettent d'établir que

$$g = g' \qquad (16)$$

et que

$$c'^2 = c^2 + 2 g^2 \left( \frac{m_1}{m + m_1} \right)^2 (1 - \cos \theta) + \frac{2 m_1}{m + m_1} \mathbf{c} (\mathbf{g}' - \mathbf{g}), \qquad (17)$$

formule que nous pouvons simplifier en tenant compte des faits suivants :

D'une part, le rapport des masses de l'électron

(²) *Voir* bibliographie Kahan et Jancel, ainsi que Margenau.

et de la molécule est très petit devant l'unité. Aussi nous écrirons :

$$\eta = \frac{m}{m_1} \ll 1 \quad \frac{m_1}{m + m_1} = \frac{1}{1 + \eta} \sim 1 - \eta. \tag{18}$$

D'autre part, la température $T$ des électrons (³) est beaucoup plus grande que celle des molécules

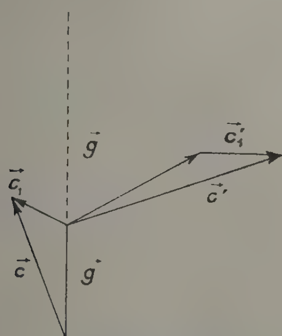



Fig. 2.

ce qui signifie qu'en moyenne $c_1$ et $c'_1$ sont des quantités petites devant $c$ et $c'$. On peut alors presque confondre **g** et **c**, **g** et **c**$'$ et faire les approximations suivantes :

$$\left.\begin{array}{l} g^2 = |\mathbf{c} - \mathbf{c}_1|^2 \sim c^2, \\ \mathbf{cg} \sim c^2, \qquad \mathbf{cg}' \sim c^2 \cos\theta; \end{array}\right\} \tag{19}$$

(17) devient alors en tenant compte de (18)

$$c'^2 = c^2 [1 - 2\eta(1 - \eta)(1 - \cos\theta)],$$

d'où l'on tire en se limitant au premier ordre

$$c' = c\left[1 - \frac{m}{m_1}(1 - \cos\theta)\right]. \tag{20}$$

Cette relation nous sera très utile pour effectuer le calcul de $\frac{\partial_e f}{\partial t}$. Pour aborder celui-ci, il nous faut, en outre, connaître la section efficace différentielle de choc élastique $I(g, \theta)$ qui est fonction de l'angle des vecteurs vitesse relative $\theta$ et de leur module commun $g$. Nous supposerons que la forme d'interaction entre un électron et une molécule conduit à une section efficace (⁴) $I$ inversement proportionnelle à $g$.

Cette hypothèse est en bon accord avec l'expérience pour des électrons d'énergie supérieure à 1,5 eV.

Nous poserons, par conséquent,

$$gI(g, \theta) = \psi(\theta), \tag{21}$$

la fonction $\psi$ ne dépendant plus de $g$.

Nous introduirons maintenant une quantité $\lambda$ (⁵) définie par l'intégrale

$$\begin{aligned} \lambda &= \int_0^\pi gI(1 - \cos\theta)\, 2\pi \sin\theta\, d\theta \\ &= 2\pi \int_0^\pi \psi(\theta)(1 - \cos\theta) \sin\theta\, d\theta; \end{aligned} \tag{22}$$

$\lambda$ ne dépend plus ni de $g$ ni de $\theta$, mais seulement de la nature du gaz. C'est donc une constante moléculaire qui pour l'hydrogène vaut $7{,}7 \cdot 10^{-8}$ cm³/s.

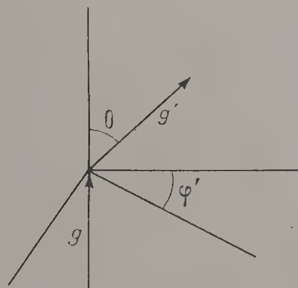



Fig. 3.

Nous sommes maintenant en mesure de procéder au calcul de $\frac{\partial_e f}{\partial t}$. Nous avons défini cette quantité comme la contribution des chocs élastiques à la variation de $f$. Il revient au même de dire que la quantité

$$4\pi c^2\, dc\, d\tau\, dt\, \frac{\partial_e f}{\partial e}$$

représente la variation du nombre d'électrons dont la vitesse est comprise entre $c$ et $c + dc$ et cela pendant le temps d$t$ et à l'intérieur du volume d$\tau$. Cette variation est la différence ($N_e - N_s$) de ceux

(³) Ce fait ne tombe en défaut que pour des champs haute fréquence très faibles vis-à-vis de ceux qui peuvent produire une décharge.

(⁴) Les expériences de Ramsauer et de Towsend montrent que $I$ décroît avec $g$ pour des électrons d'énergie supérieure à 1,5 eV. Or, dans les applications que nous donnons de cette théorie, les températures électroniques sont suffisamment élevées pour que la proportion des électrons d'énergie inférieure à 1,5 eV soit très faible.

(⁵) L'hypothèse faite sur $I(g, \theta)$ correspondrait en Mécanique classique à une répulsion électron-molécule inversement proportionnelle à la cinquième puissance de leur distance.

Une telle loi d'interaction conduit à un libre parcours moyen des électrons proportionnel à leur vitesse moyenne

$$l \doteqdot \frac{\mathbf{c}}{N_1 \lambda}.$$

Le nombre de chocs par seconde qu'un électron fait avec les molécules du gaz est alors indépendant de sa vitesse et voisin de $N_1 \lambda$.

On peut également montrer qu'avec cette hypothèse la mobilité $\mu$ des électrons est liée à $\lambda$ par la relation

$$\mu = \frac{e}{m N_1 \lambda}.$$

La mesure de $\mu$ permet de connaître $\lambda$.

qui entrent dans l'intervalle $c$, $c + \mathrm{d}c$ et de ceux qui en sortent sous l'influence des collisions élastiques.

Lors de celles-ci désignons par P le plan perpendiculaire à $\mathbf{g}$ et par $\varphi'$ l'angle que fait la projection de $\mathbf{g}$ sur $P$ avec une direction fixe de ce plan (*fig.* 3).

Le nombre de collisions que font les électrons de l'intervalle $c$, $c + \mathrm{d}c$ durant le temps $\mathrm{d}t$ et à l'intérieur du volume $\mathrm{d}\tau$, les changements d'orientation du vecteur vitesse relative étant compris entre $\theta$ et $\theta + \mathrm{d}\theta$, $\varphi'$ et $\varphi' + \mathrm{d}\varphi'$ est

$$(4\pi f c^2 \,\mathrm{d}c)(4\pi f_1 c_1^2 \,\mathrm{d}c_1)(g I \sin\theta \,\mathrm{d}\theta)\,\mathrm{d}\varphi'\,\mathrm{d}\tau\,\mathrm{d}t.$$

Nous en déduirons $N_s$ en cherchant le nombre total de collisions des électrons de l'intervalle $c$, $c + \mathrm{d}c$, ce qui revient à intégrer sur toutes les valeurs possibles de $\theta$, $\varphi'$ et $c_1$,

$$N_s = 4\pi c^2 \,\mathrm{d}c \left[ \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} 4\pi f f_1 c_1^2 \, g I \times \sin\theta \,\mathrm{d}c_1 \,\mathrm{d}\varphi' \,\mathrm{d}\theta \right] \mathrm{d}\tau \,\mathrm{d}t \quad (^6). \qquad (23)$$

Le calcul de $N_e$ est plus complexe. Il s'agit de trouver le nombre total d'électrons qui, après collision, ont une vitesse comprise dans l'intervalle $c$, $c + \mathrm{d}c$. Leur vitesse initiale avait pour valeur $c''$ avec, d'après (20),

$$c'' = \frac{c}{1 - \dfrac{m}{m_1}(1 - \cos\theta)} \sim c\left[1 + \frac{m}{m_1}(1 - \cos\theta)\right]. \qquad (24)$$

Posons

$$\varepsilon = \frac{m}{m_1}(1 - \cos\theta) < 1. \qquad (25)$$

Nous en tirons

$$c'' = c(1 + \varepsilon). \qquad (26)$$

Les électrons de l'intervalle $c$, $c + \mathrm{d}c$ étaient initialement dans l'intervalle $c''$, $c'' + \mathrm{d}c''$, avec

$$\mathrm{d}c'' = \mathrm{d}c(1 + \varepsilon) \quad (^7) \qquad (27)$$

Le nombre de collisions faites par ces électrons est précisément

$$N_e = \left[ \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} (4\pi c''^2 \,\mathrm{d}c'') f(c'') \times f_1(c_1'') 4\pi c_1''^2 \, g I \sin\theta \,\mathrm{d}c_1'' \,\mathrm{d}\varphi' \,\mathrm{d}\theta \right] \mathrm{d}\tau \,\mathrm{d}t. \qquad (28)$$

Dans cette formule $f(c'')$ et $f(c_1'')$ sont les valeurs de la fonction de distribution pour les vitesses initiales $c''$ et $c_1''$, $f(c'')$ doit figurer sous le signe somme puisque $c''$ est fonction de $\theta$.

On peut alors écrire $N_e$ à l'aide de (26) et (27)

$$N_e = 4\pi c^2 \,\mathrm{d}c \left[ \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} 4\pi f(c'') f_1(c_1'') c_1''^2 \times (1 + \varepsilon)^3 g I \sin\theta \,\mathrm{d}c_1'' \,\mathrm{d}\varphi' \,\mathrm{d}\theta \right] \mathrm{d}\tau \,\mathrm{d}t. \qquad (29)$$

On en déduit

$$\begin{aligned} N_e - N_s = 4\pi c^2 \,\mathrm{d}c \,\mathrm{d}\tau \,\mathrm{d}t & \times \left[ \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} 4\pi f(c'') f_1(c_1'') c_1''^2 \times (1 + \varepsilon)^3 g I \sin\theta \,\mathrm{d}c_1'' \,\mathrm{d}\varphi' \,\mathrm{d}\theta \right. \\ & \left. - \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} 4\pi f f_1 c_1^2 \, g I \times \sin\theta \,\mathrm{d}c_1 \,\mathrm{d}\varphi' \,\mathrm{d}\theta \right]. \end{aligned} \qquad (30)$$

Nous avons supposé que la fonction de distribution des molécules n'était pas affectée par les chocs et restait Maxwellienne

$$\int_0^{\infty} 4\pi c_1''^2 f_1(c_1'') \,\mathrm{d}c_1'' = \int_0^{\infty} 4\pi c_1^2 f_1 \,\mathrm{d}c_1 = N_1;$$

(30) s'écrit dans ces conditions

$$\frac{\partial_e f}{\partial t} = N_1 \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} [f(c'')(1 + \varepsilon)^3 - f] \, g I \sin\theta \,\mathrm{d}\varphi' \,\mathrm{d}\theta, \qquad (31)$$

avec :

$$\begin{aligned} f(c'') &= f_0(c'') + [\boldsymbol{\Gamma}\, \mathbf{c}''] \, [a(c'') \cos\omega t + b(c'') \sin\omega t + p], \\ f(c) &= f_0 \qquad + [\boldsymbol{\Gamma}\, \mathbf{c}] \, [a(c) \cos\omega t + b(c) \sin\omega t + p]. \end{aligned}$$

Nous avons vu que lors d'un choc la variation de vitesse d'un électron était faible. Il est alors possible d'utiliser les développements tayloriens des fonctions $a$, $b$ et $f_0$ autour de $c$ et de se limiter au premier ordre dans les calculs

$$f_0(c'') = f_0(c) + (c'' - c)\frac{\partial f_0}{\partial c} = f_0 + \varepsilon c \frac{\partial f_0}{\partial c},$$

$$a(c'') = a(c) + \varepsilon c \frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}c}, \qquad b(c'') = b(c) + \varepsilon c \frac{\mathrm{d}b}{\mathrm{d}c}.$$

On obtient ainsi

$$\begin{aligned} f c''(1 + \varepsilon)^3 - f c \sim & \left(f_0 + \varepsilon c \frac{\partial f_0}{\partial c}\right)(1 + 3\varepsilon) \\ & - f_0 + [\boldsymbol{\Gamma}\, \mathbf{c}''](1 + 3\varepsilon) \\ & \times \left[\left(a + \varepsilon c \frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}c}\right) \cos\omega t + \left(b + \varepsilon c \frac{\mathrm{d}b}{\mathrm{d}c}\right) \sin\omega t + p\right] \\ & - [\boldsymbol{\Gamma}\, \mathbf{c}] [a \cos\omega t + b \sin\omega t + p] \end{aligned}$$

et puisque $(c'' - c)$ est du premier ordre

$$\begin{aligned} f(c'')(1 + \varepsilon)^3 - f(c) \sim & \; \varepsilon \left(3 f_0 + c \frac{\partial f_0}{\partial c}\right) \\ & + [\boldsymbol{\Gamma}(\mathbf{c}'' - \mathbf{c})] [a \cos\omega t + b \sin\omega t + p] \end{aligned}$$

(6) Il n'est pas nécessaire de mettre $f$ sous le signe somme mais la présence de ce terme donne plus de symétrie aux formules utilisées plus loin.

(7) Ce raisonnement n'est pas rigoureux du point de vue mathématique, mais se justifie du point de vue physique puisque $\varepsilon$ est très petit devant l'unité.

Nous pouvons presque confondre les vecteurs vitesses des électrons avec les vecteurs vitesse relative (*fig.* 4).

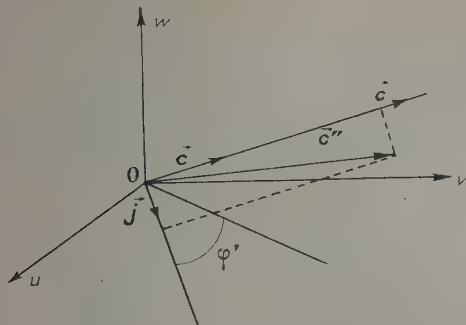



Fig. 4.

Désignant alors par **i** et **j** les vecteurs unitaires portés par **c** et la perpendiculaire à **c**, située dans le plan de **c** et **c**″

$$\mathbf{\Gamma}(\mathbf{c}''-\mathbf{c}) \doteqdot + c\sin\theta(\mathbf{\Gamma j}) - c(1-\cos\theta)(\mathbf{\Gamma c})$$
$$\doteqdot + c\sin\theta\ \mathbf{\Gamma j}\ -(1-\cos\theta)\,\mathbf{\Gamma c}$$

puisque

$$|\mathbf{c}''| \sim |\mathbf{c}|.$$

La formule (31) devient alors :

$$\frac{\partial f_c}{\partial t} = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\Big[\varepsilon\left(3f_0 + c\frac{\partial f_0}{\partial c}\right) - c\sin\theta(\mathbf{\Gamma j}) - (1-\cos\theta)(\mathbf{\Gamma c})\Big] \times g\,I\sin\theta\,d\varphi'\,d\theta.$$

Observant que l'intégration sur $\varphi'$ du second terme donne un résultat nul, il vient en explicitant $\varepsilon$ et en introduisant $\lambda$

$$\frac{\partial_e f}{\partial t} = \left[N_1\frac{m}{m_1}\left(3f_0 + c\frac{\partial f_0}{\partial c}\right) - N_1(\mathbf{\Gamma c}) \times (a\cos\omega t + b\sin\omega t + p)\right] \times \left[2\pi\int_0^{\pi}(1-\cos\theta)\,g\,I\sin\theta\,d\theta\right]$$
$$= N_1\lambda\frac{m}{m_1}\left(3f_0 + c\frac{\partial f_0}{\partial c}\right) - N_1\lambda\,[\mathbf{\Gamma c}] \times [a\cos\omega t + b\sin\omega t + p]. \quad (32)$$

C'est cette expression que nous réintroduirons dans l'équation de Boltzmann (7).

**6. Collisions inélastiques. Calcul de $\frac{\partial_i f}{\partial t}$.** — Nous abordons maintenant le calcul du terme relatif aux collisions inélastiques parmi lesquelles nous distinguerons celles qui provoquent l'ionisation de la molécule et celles qui provoquent l'excitation. Les premières sont en nombre beaucoup plus faible car l'électron en jeu doit posséder une énergie beaucoup plus grande. Aussi nous négligerons leur influence. Cette hypothèse se justifie d'autant mieux qu'aux basses pressions c'est l'émission secondaire des parois qui est responsable de la multiplication des électrons nécessaire à l'amorçage de la décharge. L'ionisation des molécules accompagne la production de la décharge et joue, par conséquent, un rôle essentiel dans les sources d'ions mais elle n'est pas la cause même de l'amorçage. Nous pouvons dans ces conditions ne tenir compte que des collisions d'excitation. Le calcul de $\frac{\partial_i f}{\partial t}$ est aisé si l'on connaît la fonction $S(c)$ représentant le nombre d'électrons dont la vitesse par unité de temps et de volume décroît d'une valeur supérieure à $c$ à une valeur inférieure sous l'influence d'une collision provoquant l'excitation de la molécule.

Écrivons de deux manières la variation du nombre d'électrons dont la vitesse est comprise entre $c$ et $c + \mathrm{d}c$

$$4\pi c^2\,\mathrm{d}c\,\frac{\partial_i f}{\partial t} = S(c + \mathrm{d}c) - Sc.$$

On en tire :

$$\frac{\partial_i f}{\partial t} = \frac{1}{4\pi c^2}\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}c}. \quad (33)$$

Désignons maintenant par $Q(c_0, c)$ la section efficace relative à un choc dans lequel l'électron passe de la vitesse initiale $c_0$ à une vitesse finale inférieure à $c$.

Il vient

$$S(c) = \int_c^{\infty} N_1 Q c_0 4\pi c_0^2 f(c_0)\,\mathrm{d}c_0 \quad (34)$$

puisque $c_0$ est toujours supérieure à $c$.

Pour $Q(c_0, c)$, nous adopterons l'expression choisie par Kihara

$$Q(c_0, c) = \rho\frac{c^3}{c_0^2}$$

dans laquelle $\rho$ désigne une constante liée à la nature du gaz et qui pour l'hydrogène vaut $0{,}81 \cdot 10^{-24}$ cm/s. (34) et (35) deviennent alors

$$S(c) = 4\pi N_1\rho c^3\int_c^{\infty} f(c_0)\,c_0\,\mathrm{d}c_0, \quad (35)$$

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} = \frac{N_1\rho}{c^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}c}c^3\int_c^{\infty} f(c_0)\,c_0\,\mathrm{d}c_0. \quad (36)$$

Il convient maintenant de justifier le choix de l'expression $Q(c_0, c)$. Les courbes donnant la variation de la section efficace d'excitation de la molécule au niveau d'énergie $\varepsilon_s$ en fonction de l'énergie $\varepsilon$ de l'électron ont la forme suivante et sont bien

représentées par la formule

$$\sigma_{\varepsilon_s} = a_0 \frac{(\varepsilon - \varepsilon_s)^{\frac{1}{2}}}{\varepsilon} \qquad (\varepsilon > \varepsilon_s).$$

Si les niveaux sont très proches, on peut considérer que la probabilité pour un électron de passer

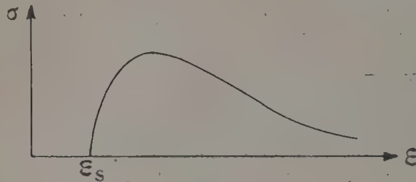



Fig. 5.

par collision de l'énergie $\varepsilon_0$ à une énergie inférieure à $\varepsilon$ est donné par l'intégrale

$$Q = \int_{\varepsilon_0 - \varepsilon}^{\varepsilon_0} \sigma_{\varepsilon_s} \, d\varepsilon_s = \frac{2 a_0}{3} \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}}}{\varepsilon_0},$$

d'où l'on tire la formule

$$Q = \rho \frac{c^3}{c_0^2}.$$

**7. Apport de nouveaux électrons.** — Le terme $q$ de l'équation (12) est relatif à l'apport de nouveaux électrons au sein du gaz. Lorsque cet apport est dû à l'émission secondaire des parois, le calcul de $q$ diffère pour chaque cas particulier. Aussi nous ne chercherons pas à l'expliciter. Nous pourrons néanmoins avancer beaucoup dans la connaissance de la solution de l'équation de Boltzmann puisque nous avons pu calculer les termes en $\frac{\partial_e f}{\partial t}$ et en $\frac{\partial_i f}{\partial t}$. Nous avons évidemment choisi des modèles de collision très simplifiés pour pouvoir mener à bien ces calculs mais l'accord avec l'expérience justifie les hypothèses faites.

**8. Résolution de l'équation de Boltzmann.** — L'équation de Boltzmann (7) s'écrit, en tenant compte de (15), (32) et (36),

$$\begin{aligned}
&\Gamma^2 \cos\omega t \Big[ a \cos\omega t + b \sin\omega t + p \\
&\qquad + c \cos^2\alpha \Big( \frac{da}{dc} \cos\omega t + \frac{db}{dc} \sin\omega t \Big) \Big] \\
&\quad + (\mathbf{\Gamma c}) \Big[ -a\omega \sin\omega t + b\omega \cos\omega t + \frac{1}{c} \frac{\partial f_0}{\partial c} \cos\omega t \Big] \\
&\quad + \mathbf{c} \frac{\partial \mathbf{f}_0}{\partial r} + [\mathbf{\Gamma c}] \Big[ \mathbf{c} \frac{\partial r}{\partial \mathbf{p}} \Big] + \frac{\partial f_0}{\partial t} \\
&= N_1 \lambda \frac{m}{m_1} \Big[ 3 f_0 + c \frac{\partial f_0}{\partial c} \Big] + \frac{N_1 \rho}{c^2} \frac{d}{dc} c^3 \int_c^\infty c_0 f(c_0) \, dc_0 \\
&\quad - N_1 \lambda [\mathbf{\Gamma c}] [a \cos\omega t + b \sin\omega t + p] + q,
\end{aligned}$$

avec

$$f = f_0(t, \mathbf{r}, c) + [\mathbf{\Gamma c}][a(c) \cos\omega t + b(c) \sin\omega t + p]. \quad (37)$$

Par rapport à la variable $c$, $f$ s'écrit encore

$$f = f_0(c) + \cos\alpha \psi_0(c). \quad (38)$$

Nous grouperons d'une part les termes relatifs à la distribution des vitesses des électrons et, d'autre part, les termes relatifs à leur répartition spatiale. Il vient

$$\begin{aligned}
\Gamma^2 \cos\omega t = &\Big[ a \cos\omega t + b \sin\omega t \\
&\quad + c \cos^2\alpha \Big( \frac{da}{dc} \cos\omega t + \frac{db}{dc} \sin\omega t \Big) \Big] \\
&+ \mathbf{\Gamma c} \Big[ -a\omega \sin\omega t + b\omega \cos\omega t + \frac{1}{c} \frac{\partial f_0}{\partial c} \cos\omega t \Big] \\
&= N_1 \lambda \frac{m}{m_1} \Big[ 3 f_0 + c \frac{\partial f_0}{\partial c} \Big] \\
&\quad + \frac{N_1 \rho}{c^2} \frac{d}{dc} c^3 \int_c^\infty c_0 f(c_0) \, dc_0 - N_1 \lambda [\mathbf{\Gamma c}] \\
&\quad \times [a \cos\omega t + b \sin\omega t + p],
\end{aligned} \quad (39)$$

$$\begin{aligned}
&\Gamma^2 p \cos\omega t + \mathbf{c} \frac{\partial \mathbf{f}_0}{\partial r} + [\mathbf{\Gamma c}] \Big[ \mathbf{c} \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial r} \Big] + \frac{\partial f_0}{\partial t} \\
&\quad = -N_1 \lambda [\mathbf{\Gamma c}] p + q.
\end{aligned} \quad (40)$$

Dans (38) il est logique de séparer les termes en $\mathbf{\Gamma c} \cos\omega t$ et $\mathbf{\Gamma c} \sin\omega t$ relatifs au travail instantané du champ. Nous subdiviserons également (39) en deux équations de telle manière que le système obtenu nous permette de retrouver l'équation classique de conservation des particules. Il vient ainsi

$$\begin{aligned}
&\Gamma^2 \cos\omega t \Big[ a \cos\omega t + b \sin\omega t \\
&\qquad + c \cos^2\alpha \Big( \frac{da}{dc} \cos\omega t + \frac{db}{dc} \sin\omega t \Big) \Big] \\
&= N_1 \lambda \frac{m}{m_1} \Big[ 3 f_0 + c \frac{\partial f_0}{\partial c} \Big] \\
&\quad + \frac{N_1 p}{c^2} \frac{d}{dc} c^3 \int_c^\infty c_0 f(c_0) \, dc_0,
\end{aligned} \quad (41)$$

$$a\omega = b N_1 \lambda. \quad (42)$$

$$b\omega + \frac{1}{c} \frac{\partial f_0}{\partial c} = -N_1 a \lambda. \quad (43)$$

$$\mathbf{c} \frac{\partial \mathbf{f}_0}{\partial r} = -N_1 \lambda p [\mathbf{\Gamma c}] \quad (44)$$

$$\Gamma^2 p \cos\omega t + [\mathbf{\Gamma c}] \Big[ \mathbf{c} \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial r} \Big] + \frac{\partial f_0}{\partial t} = q. \quad (45)$$

Prenons les valeurs moyennes des fonctions sinusoïdales et cosinusoïdales du temps. Tirons $p$ de (44) pour porter dans (45). Il vient

$$\begin{aligned}
&\frac{\Gamma^2}{2} \Big[ a + c \cos^2\alpha \frac{da}{dc} \Big] = N_1 \lambda \frac{m}{m_1} \Big[ 3 f_0 + c \frac{\partial f_0}{\partial c} \Big] \\
&\qquad + \frac{N_1 \rho}{c^2} \frac{d}{dc} c^3 \int_c^\infty c_0 f(c_0) \, dc,
\end{aligned} \quad (46)$$

puis

$$a\omega = bN_1\lambda, \tag{47}$$

$$b\omega + \frac{1}{c}\frac{\partial b_0}{\partial t} = -N_1 a\lambda, \tag{48}$$

$$\mathbf{c}\frac{\partial \mathbf{f}_0}{\partial r} = -N_1\lambda p[\mathbf{\Gamma}\,\mathbf{c}], \tag{49}$$

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} = \frac{\mathbf{c}}{N_1\lambda}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(\mathbf{c}\frac{\partial \mathbf{f}_0}{\partial r}\right)\right] + q. \tag{50}$$

Il subsiste partout des termes en $\cos^m\alpha\cos^n\varphi$. Or la probabilité pour un électron d'avoir une vitesse caractérisée par les grandeurs $c$, $\alpha$ et $\varphi$ est, d'après (38),

$$\rho_0 = (f_0 + \psi_0\cos\alpha)\frac{\sin\alpha}{2}. \tag{51}$$

Aussi nous remplacerons les termes en $\cos^m\alpha\cos^n\varphi$ par les valeurs moyennes [8]

$$\overline{\cos^m\alpha\cos^n\varphi} = \frac{\displaystyle\int_0^\infty\int_0^{2\pi}\int_0^\pi (f_0+\psi_0\cos\alpha)\cos^m\alpha\cos^n\varphi\,\frac{\sin\alpha}{2}\,c^2\,\mathrm{d}\varphi\,\mathrm{d}\alpha\,\mathrm{d}c}{\displaystyle\int_0^\infty\int_0^{2\pi}\int_0^\pi (f_0+\psi\cos\alpha)\frac{\sin\alpha}{2}\,c^2\,\mathrm{d}\alpha\,\mathrm{d}\varphi\,\mathrm{d}c}. \tag{52}$$

Il vient ainsi, après quelques substitutions et une intégration

$$\frac{\Gamma^2}{\omega^2}\frac{\lambda}{1+\dfrac{N_1^2\lambda^2}{\omega^2}}\frac{\partial f_0}{\partial c} + 6\lambda\frac{m}{m_1}cf_0 + 6\rho c\int_0^\infty f(c_0)\,c_0\,\mathrm{d}c_0 = 0, \tag{53}$$

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} = \frac{1}{3}\frac{c^2}{N_1\lambda}\Delta f_0 + q, \tag{54}$$

$$a = -\frac{1}{c}\frac{1}{N_1\lambda}\frac{\partial f_0}{\partial c}\frac{1}{1+\dfrac{\omega^2}{N_1^2\lambda^2}}, \tag{55}$$

$$b = \frac{a\omega}{N_1\lambda}, \tag{56}$$

$$p = -\frac{1}{N_1\lambda}\frac{\mathbf{c}\dfrac{\partial \mathbf{f}_0}{\partial r}}{\mathbf{c}\,\mathbf{\Gamma}}. \tag{57}$$

Les deux premières équations donnent $f_0$ et les trois autres $a$, $b$ et $p$. Nous prendrons pour $f_0$ une solution du type

$$f_0(\mathbf{r}, c, t) = h(\mathbf{r}, t)\,F_0(c). \tag{58}$$

L'équation (53) s'écrit

$$\frac{\Gamma^2}{\omega^2}\frac{\lambda}{1+\dfrac{N_1^2\lambda^2}{\omega^2}}\frac{\mathrm{d}F_0}{\mathrm{d}c} + 6\lambda\frac{m}{m_1}cF_0 + 6\rho c\int_c F_0(c_0)\,c_0\,dc_0 = 0, \tag{59}$$

et possède des solutions du type :

$$F_0 = A\,e^{-\frac{mc^2}{2KT}}. \tag{60}$$

Pourvu que $T$ satisfasse à l'équation du second degré :

$$\frac{3\rho}{m}(KT)^2 + 3\lambda\frac{m}{m_1}KT = \frac{a^2E^2}{2m\omega^2}\frac{\lambda}{1+\dfrac{N_1^2\lambda^2}{\omega^2}}. \tag{61}$$

Nous obtenons un résultat physique très important.

Le premier terme de la fonction de distribution des vitesses correspond à une répartition Maxwellienne, la température étant donnée par l'équation ci-dessus.

(55) et (56) nous fournissent $a(c)$ et $b(c)$

$$a = -Ah\frac{m}{KT}e^{-\frac{mc^2}{2KT}}\frac{1}{N_1\lambda}\frac{1}{1+\dfrac{\omega^2}{N_1^2\lambda^2}}, \tag{62}$$

$$b = -Ah\frac{m}{KT}e^{-\frac{mc^2}{2KT}}\frac{\omega}{N_1^2\lambda^2}\frac{1}{1+\dfrac{\omega^2}{N_1^2\lambda^2}}. \tag{63}$$

9. **Température des électrons.** — On conçoit le rôle important que joue la température $T$ dans les applications. Aussi convient-il de signaler les simplifications importantes que l'on peut apporter à (61) dans certains cas.

Si la pression $P$ est faible et la fréquence $f$ élevée, on a

$$\frac{N_1\lambda}{\omega} \ll 1. \tag{64}$$

D'autre part, si l'amplitude du champ est importante, on peut négliger dans (61) le coefficient de $KT$. Ceci s'exprime aussi par l'inégalité

$$\frac{\lambda^2}{\rho^2}\frac{m^4}{m_1^2} \ll \frac{e^2E^2}{2\omega^2}\frac{\lambda}{3p}\frac{1}{1+\dfrac{N_1^2\lambda^2}{\omega^2}}. \tag{65}$$

Il vient alors une formule très simple et très impor-

[8] En fait $\cos^m\alpha\cos^n\varphi$ s'exprime en fonction des composantes $u$, $v$, $w$, de la vitesse $c$. On devrait donc en toute rigueur chercher la fonction $f(t, x, y, z, u, v, w)$ en exprimant $c$, $\alpha$, $\varphi$ en fonction de $u$, $v$, $w$. Ce procédé qui consiste à remplacer $\cos^m\alpha\cos^n\varphi$ par sa valeur moyenne compte tenu de la forme de $f$ n'est donc pas exact du point de vue mathématique. Mais cet artifice permet d'obtenir des solutions assez simplement. Il se justifie du point de vue physique.

tante

$$KT = \frac{eE}{\omega\sqrt{2}}\left(\frac{\lambda}{3p}\right)^{\frac{1}{2}}. \qquad (66)$$

Pour des pressions suffisamment faibles et des champs d'amplitude et de fréquence élevées, la température des électrons est indépendante de la pression, proportionnelle à l'amplitude du champ et inversement proportionnelle à la fréquence.

10. **Étude de la densité électronique.** — Reprenons l'expression de $f$

$$f = h(\mathbf{r}, t) F_0(c) + [\Gamma \mathbf{c}[\,[a(c)\cos\omega t + b(c)\sin\omega t + p]. \qquad (67)$$

Les fonctions $F_0$, $a$ et $b$ sont déterminées à une constante près. Pour connaître les fonctions $h$ et $p$, il faudrait fixer des conditions aux limites liées à chaque cas particulier. Du moins peut-on, sans introduire ces dernières, donner une équation générale relative à la densité électronique $n(\mathbf{r}, t)$.

$n$ est obtenu au moyen de l'intégrale

$$n = \int_0^{\infty}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} fc^2 \sin\alpha \, dc \, d\alpha \, d\varphi. \qquad (68)$$

L'intégrale relative au terme en $\Gamma c \cos\alpha$ est nulle.

Si, d'autre part, nous choisissons $A$ de telle manière que

$$\int_0^{\infty} 4\pi c^2 F_0 \, dc = 1, \qquad \text{soit} \quad A = \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{\frac{3}{2}}, \qquad (69)$$

nous obtenons

$$n(\mathbf{r}, t) = h(\mathbf{r}, t). \qquad (70)$$

Dans (54) multiplions alors les deux membres par $4\pi c^2 \, dc$ et intégrons de zéro à l'infini. Il vient

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{KT}{mN_1\lambda}\Delta n + \int_0^{\infty} 4\pi q c^2 \, dc. \qquad (71)$$

Le coefficient du laplacien n'est autre que le coefficient de diffusion $D$ (9) des électrons à travers le gaz. Quant à l'intégrale, elle représente le nombre total d'électrons nouveaux qui prennent naissance au sein du gaz ou sur les parois.

Nous la désignerons par $G$.

L'équation d'évolution de la densité électronique prend la forme

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\,\Delta n + G. \qquad (72)$$

11. **Conclusion.** — Nous pouvons écrire la fonction de distribution sous la forme

$$f = \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mc^2}{2KT}} n \times \left[1 + \frac{m}{KT}\frac{1}{N_1\lambda}\frac{1}{1+\frac{\omega^2}{N_1^2\lambda^2}} \times (\Gamma\mathbf{c})\left(-\cos\omega t - \frac{\omega}{N_1\lambda}\sin\omega t\right)\right] - \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mc^2}{2KT}}\frac{1}{N_1\lambda}\left(\mathbf{c}\frac{\partial \mathbf{n}}{\partial r}\right), \qquad (73)$$

$n$ et $T$ étant donnés par les équations

$$\frac{3\rho}{m}(KT)^2 + 3\lambda\frac{m}{m_1}KT = \frac{e^2E^2}{2m\omega^2}\frac{\lambda}{1+\frac{\omega^2}{N_1^2\lambda^2}}, \qquad (61)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\,\Delta n + G, \qquad (72)$$

$$D = \frac{mN_1\lambda}{KT}. \qquad (74)$$

Ces résultats servent de point de départ à la recherche des conditions d'amorçage.

(9) $$D = \frac{KT}{mN_1\lambda} = \frac{\bar{c}^2}{3N_1\lambda} \sim \frac{\bar{c}}{N_1\lambda}\frac{\bar{c}}{3}.$$

Or le premier facteur est voisin du libre parcours moyen des électrons dans le gaz $l$. On retrouve la formule classique

$$D \sim \frac{lv}{3}.$$

Manuscrit reçu le 28 mai 1954.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Chapman et Cowling. — The mathematical theory of non-uniformgases.
[2] Brode. — *Phys. Rev.*, 1925, **25**, 636.
[3] Holstein. — *Phys. Rev.*, 1946, **70**, 367.
[4] Marguenau. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 297.
[5] Brown et Mac Donald. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 411; 1949, **76**, 1634.
[6] Kihara. — *Rev. Mod. Physics*, 1952, **24**, 45.
[7] Jancel R. et Kahan T. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 533.

# EXPOSÉS ET MISES AU POINT BIBLIOGRAPHIQUES

## DICHROÏSME INFRAROUGE ET STRUCTURE CRISTALLINE

Par JEAN-PAUL MATHIEU,
Laboratoire des Recherches physiques, Sorbonne, Paris.

**Sommaire.** — Après avoir rappelé les principes de la théorie électromagnétique et de la théorie quantique de la propagation des ondes infrarouges dans les cristaux absorbants, on étudie plus particulièrement les renseignements que les mesures en lumière polarisée peuvent fournir sur la structure des cristaux : détermination du type des fréquences fondamentales; orientation des molécules, des ion complexes ou des groupements atomiques. On fait dans chaque cas un examen critique des données les plus récentes.

**1. Propagation de la lumière dans les cristaux absorbants.** — 1.1. SPECTRES D'ABSORPTION. — Sans faire d'hypothèses sur la strucure de la matière, deux constantes suffisent à caractériser la propagation d'une onde lumineuse de fréquence déterminée dans un milieu isotrope pris dans un état thermodynamique donné : ce sont *l'indice de réfraction n* et *l'indice d'absorption k*. On peut les grouper en un *indice complexe* $n' = n(1 - ik)$.

Dans un milieu cristallin, il faut en général considérer six constantes, l'indice de réfraction et l'indice d'absorption étant des *tenseurs symétriques du deuxième ordre*, que l'on peut rapporter à leurs *axes principaux*. Toutefois, les axes des deux tenseurs ne coïncident nécessairement que si la symétrie du milieu cristallin l'exige, c'est-à-dire si elle est au moins égale à celle du système othorhombique.

1.1.1. Dans ce dernier cas, on peut caractériser les propriétés optiques d'un cristal, pour une radiation de longueur d'onde $\lambda$ donnée, par trois indices complexes $n'_j = n_j (1 - ik_j)$ où $j = 1, 2, 3$ est relatif à l'un des trois axes principaux des tenseurs [**n**] et [**k**] qui coïncident avec les axes orthogonaux **a**, **b**, **c** de la maille cristalline. La vitesse de propagation complexe $V'$ des ondes dans le cristal, définie de façon analogue à l'indice complexe par la relation $V' = \frac{V}{1 - ik}$, obéit à une équation analogue à celle de la surface des vitesses normales pour la vitesse $V$ dans les milieux transparents [18].

Si l'absorption est assez faible pour qu'on puisse négliger $k^2$ devant l'unité, l'équation de propagation se décompose en deux autres : l'une relative à la vitesse $V$ (ou à l'indice de réfraction $n$); l'autre, à l'indice d'absorption $k$, qui est alors une fonction de la seule direction de la vibration et non de la direction de propagation de celle-ci. Le cristal possède alors trois *spectres d'absorption principaux* $k_j = f(\lambda)$; il est *pléochroïque*. On obtient chacun des spectres principaux à partir de mesures de densité optique, faites en envoyant normalement à une lame cristalline à faces parallèles un faisceau de lumière qui se propage suivant la direction d'un des axes principaux, la vibration lumineuse rectiligne ayant la direction d'un des deux autres axes. Deux lames cristallines convenablement orientées permettent donc de déterminer le tenseur [**k**]. Une seule même est suffisante, pour un cristal ayant un axe de symétrie **c** d'ordre supérieur à 2, car alors $k_1 = k_2$.

1.1.2. Dans les cristaux monocliniques, la symétrie impose seulement que la direction de l'axe binaire **b** soit celle d'un des axes principaux des tenseurs [**n**] et [**k**]; les deux autres paires d'axes ont des directions relatives quelconques dans le plan **ac** normal à **b**. De plus, la direction des deux axes principaux du tenseur [**n**] dans ce plan varie généralement avec la fréquence de la radiation (*dispersion des axes*). Par rapport à ces axes, pour une fréquence donnée, le tenseur [**k**] contient quatre composantes $k_{11}$, $k_{22}$, $k_{33}$ et $k_{13}$. Il en résulte qu'en général les directions du maximum et du minimum d'absorption ne sont pas perpendiculaires entre elles dans le plan **ac** (à moins que la différence $n_1 - n_3$ soit négligeable). L'étude de l'absorption d'un cristal monoclinique demande donc l'examen de plusieurs lames cristallines [64].

1.1.3. Enfin, dans les cristaux tricliniques, les axes des tenseurs [**n**] et [**k**] ne coïncident généralement pas. Le tenseur [**k**], rapporté aux axes du tenseur [**n**] (définis pour une fréquence donnée) a six composantes. Les directions du maximum et du minimum d'absorption peuvent n'être plus orthogonales dans aucun des plans de coordonnées.

1.2. MESURES DE DICHROÏSME. — Insistons sur la nécessité de mesurer l'absorption d'une lame cristalline pour une vibration orientée suivant l'une des lignes neutres, la vibration demeurant alors rectiligne et conservant son azimut. Pour tout autre azimut

d'incidence, la vibration traversant la lame subit un changement d'azimut et acquiert une ellipticité; on ne pourrait déterminer la vibration émergente que si l'on connaissait la biréfringence de la lame, ce qui n'est souvent pas le cas dans l'infrarouge. Pour la même raison, si l'on fait varier l'angle d'incidence du faisceau parallèle sur la lame, il faut prendre garde que la vibration demeure rectiligne dans le cristal. Les études d'absorption qui ne respectent pas les conditions précédentes ne peuvent recevoir d'interprétation simple.

L'intensité $I$ d'une bande d'absorption infrarouge est définie par la relation $I = \int k_\nu \, d\nu$, l'intégrale s'étendant au domaine de fréquence $\nu$ dans lequel $k_\nu$ a une valeur appréciable. Sa mesure correcte pose des problèmes délicats, au sujet desquels nous renverrons le lecteur à une étude d'ensemble récente [78]. Les difficultés rencontrées en général sont moins graves lorsqu'il s'agit seulement, comme dans presque tous les cas examinés ici, de comparer des intensités relatives à la même fréquence et obtenues dans des conditions expérimentales très voisines.

Dans le cas particulier d'une lame mince à faces parallèles d'un solide, il faut tenir compte, pour calculer la transparence, non seulement des pertes par réflexion, mais encore de l'interférence des ondes plusieurs fois réfléchies. Le problème a été discuté en détail par Czerny [17].

1.3. Spectres de réflexion. — De nombreuses bandes d'absorption infrarouges sont trop intenses pour que l'on puisse considérer que $k_\nu^2$ est négligeable devant l'unité vers le centre de la bande. Les approximations utilisées dans ce qui précède ne doivent plus être valables et les phénomènes se compliquent beaucoup : l'indice d'absorption $k$ ne dépend plus seulement de la direction de la vibration incidente; d'ailleurs, les vibrations qui se propagent dans le cristal sont toujours elliptiques.

Dans les cas de ce genre, il est très difficile d'obtenir des lames monocristallines assez minces pour se prêter à une étude expérimentale détaillée de la transparence en fonction de la fréquence. On utilise alors le fait que le facteur de réflexion sous l'incidence normale :

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \qquad (1)$$

prend des valeurs importantes au voisinage des fortes bandes d'absorption. La mesure de $R = f(\nu)$ sur une face plane du cristal contenant deux des axes principaux des tenseurs $[\mathbf{n}]$ et $[\mathbf{k}]$ (supposés coïncider) sous l'incidence normale et pour des vibrations polarisées suivant ces axes, fournit une courbe dont le maximum ne coïncide pas avec celui de la courbe $k = f(\nu)$, mais peut lui être rattaché théoriquement. On utilise généralement pour cela la formule de Försterling [8].

On peut déduire les courbes $n = f(\nu)$ et $k = f(\nu)$ de la courbe $R = f(\nu)$ par deux procédés :

*a.* en adoptant, pour représenter l'indice complexe $n'$ dans la bande étudiée, une formule du type de Drude, dont on détermine les paramètres de façon à retrouver au mieux les valeurs expérimentales de $R$ [33];

*b.* en utilisant une analogie électrique, qui assimile le facteur de réflexion à une impédance complexe. On calcule, à partir de $R$, le déphasage $\varphi$ par réflexion et l'on déduit $n'$ et $k$ de $R$ et $\varphi$ [66], [67].

La méthode a été appliquée à des cas où l'absorption est beaucoup trop forte pour être mesurée directement : quartz, mica [67].

2. **Théorie quantique de l'absorption des radiations infrarouges par les cristaux.** — 2.1. Vibrations élastiques. — Rappelons d'abord [8], [26], [52] que les vibrations élastiques propres d'un cristal sont quantifiées en conséquence de sa structure atomique. Si le fragment cristallin considéré contient $N$ atomes, il existe $3N$ vibrations élastiques sinusoïdales, auxquelles participent tous les atomes, à cause de leurs interactions et qui forment $3N$ ondes élastiques. Chacune d'elles est caractérisée par sa fréquence $\nu$ et par son vecteur d'onde $\mathbf{S}$ dont le module $S = \frac{1}{\Lambda}$ est égal à l'inverse de la longueur d'onde $\Lambda$ et dont l'orientation est définie par rapport à un trièdre pris dans le réseau cristallin. Par suite de la structure discontinue du cristal, deux vecteurs d'onde $\mathbf{S}$ et $\mathbf{S} + \mathbf{T}$, qui diffèrent entre eux par une translation $\mathbf{T}$ du réseau réciproque, correspondent à la même onde. Le spectre $\nu = f(\mathbf{S})$ des vibrations élastiques du cristal comprend $3p$ branches distinctes, $p$ désignant le nombre d'atomes dont se compose la maille élémentaire. Ce spectre est théoriquement discontinu, $S$ ayant un nombre de valeurs distinctes égal au nombre de mailles élémentaires contenues dans le cristal ($N = qp$); en pratique, $q$ est toujours si grand que l'on peut représenter par des courbes continues les fonctions $\nu = f(\mathbf{S})$ dont la figure 1 donne un schéma pour les petites valeurs de $S$. Trois branches du spectre, dont la fréquence s'annule avec $S$, sont appelées *branches acoustiques*. Dans les $3p - 3$ branches restantes, dites *branches optiques*, la fréquence $\nu$ garde une valeur finie lorsque $S$ tend vers zéro. A ces valeurs limites, on peut réserver le nom de fréquences *principales* du cristal.

Dans les vibrations ayant les fréquences principales ($\Lambda = \infty$) tous les atomes congruents, qui forment un réseau simple dans le cristal, vibrent en phase avec la même amplitude. Cela permet [9], [12] de ramener l'étude de ces vibrations à celle d'un ensemble de $p$ atomes, dont le groupe de symétrie est isomorphe du groupe infini du cristal.

2.2. Règles de sélection. — Dans l'absorption d'une radiation infrarouge par un cristal parfait, un quantum d'énergie $h\nu$ de l'onde électromagnétique dont le vecteur d'onde est $\mathbf{s}$ $\left(s = \frac{1}{\lambda}\right)$ est transféré au cristal dans son état fondamental et lui fait subir une transition jusqu'à un état final, où l'énergie $h\nu$ est celle d'une onde élastique de vecteur d'onde $\mathbf{S} = \mathbf{s}$. De plus l'onde élastique doit être transversale comme l'onde électromagnétique.

Pour cette dernière, $\nu$ et $s$ sont unis par la relation $\nu = vs$, qu'on a représentée sur la figure 1 par la droite OD, dont la pente représente la vitesse $v$ de la lumière. Les pentes des courbes $\nu = f(\mathbf{S})$ relatives aux ondes élastiques sont beaucoup plus faibles, de

l'ordre de la célérité du son. Les points d'intersection de ces courbes et de la droite OD ont donc une abscisse presque nulle, les fréquences ν qu'ils définissent sont très voisines des fréquences principales. Cette approximation nous suffira dans ce qui suit.

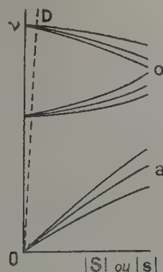



Fig. 1. — Vibrations principales d'un cristal. *a.* Branches acoustiques; *o.* Branches optiques.

On montre que le transfert d'énergie $h\nu$ ne peut avoir lieu que si la vibration du cristal est accompagnée du mouvement de charges électriques : seules sont *actives en absorption* les vibrations qui développent un moment électrique. Les ondes élastiques qui les supportent s'appellent parfois *ondes de polarisation*. Dans presque tous les cas, c'est un moment de dipôle électrique que produisent les vibrations actives; à chacune d'elles est alors attaché un *moment de transition* **M**. Le module de **M** représente l'amplitude fictive d'un moment électrique oscillant sinusoïdalement avec la fréquence ν, qui donnerait la même absorption moyenne dans le temps que la transition considérée. Dans cette représentation classique, en désignant par $\mathfrak{M}$ le moment dipolaire de la maille cristalline et par $q$ la coordonnée normale attachée à la vibration principale considérée, on a

$$M = \left(\frac{\partial \mathfrak{M}}{\partial q}\right)_0 q. \qquad (2)$$

en supposant les déplacements assez petits autour de la configuration d'équilibre (indice o) pour que les vibrations soient harmoniques et le développement limité aux termes linéaires en $q$. Si la première de ces hypothèses n'est pas réalisée (anharmonicité mécanique) ou si l'on tient compte des termes ultérieurs du développement (anharmonicité optique), on obtient les harmoniques et les fréquences de combinaison des vibrations principales [52], [81].

L'intensité de l'absorption dépend du produit scalaire **M.E** (**E** désignant le champ électrique de l'onde lumineuse). Finalement, tout ce que fournissent les mesures d'absorption effectuées correctement, c'est le carré de la projection de **M** sur la direction des lignes neutres de la lame cristalline.

On remarquera qu'il est parfois possible d'obtenir certains renseignements sur l'orientation de **M**, sans recourir à de la lumière polarisée. En effet, si, pour une certaine vibration principale, cette orientation est celle du faisceau incident, la bande d'absorption correspondante disparaît. On constatera en lumière naturelle qu'elle reparaît dès que l'on incline la lame cristalline sur la direction d'incidence [62], [73]; ou bien que la bande en question se trouve dans le spectre du solide pulvérisé, dont les cristallites ont toutes les orientations possibles [50].

2.3. Règles d'orientation. — Le moment **M**, qui caractérise chaque vibration principale active d'un cristal a, par rapport aux éléments de symétrie de la maille, une orientation déterminée par le type de symétrie du mouvement. Ces relations ont été classées pour tous les groupes cristallins [52], [63]. Dans un cristal uniaxe, le moment **M** est dirigé soit suivant l'axe principal, soit dans un plan normal à l'axe et, dans ce dernier cas, ses composantes suivant deux axes perpendiculaires quelconques situés dans ce plan sont égales. Dans un cristal orthorhombique, **M** est orienté suivant l'un des trois axes binaires. Dans un cristal monoclinique, **M** peut être dirigé soit suivant l'axe binaire, soit dans le plan perpendiculaire; dans ce dernier cas, son orientation est bien déterminée, mais fixée par la structure particulière du cristal et non par les conditions de symétrie. Enfin, dans un cristal triclinique, seule la structure du cristal fixe l'orientation de **M**.

**3. Vibrations principales des cristaux moléculaires et ioniques.** — 3.1. Classement des vibrations principales. — Pour faire servir les spectres d'absorption ou de réflexion infrarouges à l'étude de la structure atomique des cristaux, il est nécessaire de pouvoir se faire une représentation précise du mouvement des atomes dans les diverses vibrations principales.

Dans le cas de cristaux comme le quartz, dont les liaisons sont purement homopolaires et la structure n'est pas très simple, l'allure et l'attribution des vibrations fondamentales sont difficiles à obtenir et l'on ne dépasse guère le classement fondé sur l'orientation de **M**.

Il n'en est plus de même dans le cas des cristaux ioniques contenant des ions complexes, ou des cristaux moléculaires, comme ceux de la plupart des composés organiques. Dans ce cas, les liaisons homopolaires qui unissent entre eux les atomes des molécules ou des ions complexes agissent, à l'égard de petites déformations, comme des forces de rappel beaucoup plus intenses que les liaisons ioniques ou les forces de van der Waals qui assurent la cohésion du cristal. Aussi peut-on distinguer deux sortes de vibrations fondamentales et l'expérience confirme cette division.

Les unes sont dues aux changements de situation des molécules ou des ions les uns par rapport aux autres; elles n'existent que dans le cristal et disparaissent lorsque la substance est dissoute, fondue ou vaporisée. On les appelle *vibrations externes*. Les autres ont des fréquences voisines de celles que l'on observe dans le spectre des molécules à l'état liquide ou gazeux et des ions complexes en solution : on les appelle *vibrations internes*, pour rappeler qu'elles sont dues à des déformations intérieures à la molécule ou à l'ion. Leurs fréquences sont en général nettement supérieures à celles des vibrations externes.

Il y a plus : la comparaison des spectres de vibrations internes de molécules qui possèdent toutes un

même radical ou un même groupement fonctionnel a montré depuis longtemps [52] qu'on y trouve en général une ou plusieurs bandes, dont les fréquences respectives sont comprises entre des limites assez restreintes. On les attribue à des *vibrations caractéristiques d'un groupe*. Pour que ce concept soit approximativement valable, il faut que la liaison qui unit le groupe au reste de la molécule soit faible, ou encore que les atomes qui composent le groupe soient beaucoup plus légers que celui qui le relie au corps de la molécule.

Les considérations empiriques qui précèdent, utilisées avec discernement, permettent de se former une représentation d'un grand nombre des vibrations principales d'un cristal. En outre, point essentiel pour l'objet de cet exposé, elles donnent en principe le moyen de relier l'observation des moments de transition **M** du cristal aux moments de transition dus aux mouvements des ions, des molécules ou même de groupes. Pour cela, on raisonne comme il suit, lorsqu'on connaît les éléments de symétrie de la maille, le nombre $Z$ de molécules qu'elle contient et la symétrie de ces molécules, déterminée par leur situation dans la maille.

3.2. Vibrations internes. — Le groupe de symétrie propre à la molécule est un sous-groupe de celui du cristal; on en a dressé des listes [7], [52]. Cette symétrie est généralement inférieure à celle que possède la molécule à l'état libre. Il en résulte que le champ cristallin anisotrope, auquel est dû cet abaissement de symétrie, peut, en théorie, altérer la fréquence, la grandeur et l'orientation du moment de transition **m** relatif aux vibrations internes de la molécule. Toutefois les considérations dynamiques qui justifient la distinction entre vibrations externes et internes, laissent à penser que ces altérations peuvent n'être pas très considérables.

3.2.1. Nous commencerons donc par admettre que les moments **m** gardent dans le cristal les valeurs qui caractérisent la molécule isolée. Nous rencontrerons plus loin des preuves de l'insuffisance de cette approximation.

Dans les cas que nous considérons, l'étude des vibrations internes se fait aussitôt. On projette sur les axes principaux du cristal le moment **m** relatif à chaque vibration :

$$m_x = \alpha \mathbf{m}, \quad m_y = \beta \mathbf{m}, \quad m_z = \gamma \mathbf{m}. \qquad (3)$$

α, β, γ désignant les cosinus directeurs de **m** par rapport aux axes principaux; leurs valeurs de déduisent de la connaissance de l'orientation de la molécule et de la nature de la vibration interne. Il faut faire la projection précédente pour les $Z$ molécules homologues de la maille, symétriques les unes des autres. Comme les axes principaux du cristal sont des axes de symétrie de la maille, les cosinus directeurs des divers vecteurs **m** ne diffèrent que par leurs signes. De plus, les vibrations des molécules homologues ne sont pas incohérentes; elles se répètent d'une molécule à l'autre, avec des différences de phase déterminées par la symétrie de la maille [52]. Il en résulte que les amplitudes des moments **m** se composent vectoriellement d'autant de façons différentes qu'il existe de types d'oscillations compatibles avec la symétrie du cristal. En formant dans chaque cas la somme $\mathbf{M} = \Sigma \mathbf{m}$, on trouve soit une valeur nulle (règles de sélection), soit une orientation définie pour **M** lorsque la symétrie l'impose : on retrouve ainsi les règles d'orientation du paragraphe 2.3 et l'on relie le moment **M** du cristal au moment **m** de la molécule.

Le procédé précédent revient, en somme, à traiter les molécules homologues comme des oscillateurs couplés. Il a été développé systématiquement dans tous les groupes de symétrie [14]. Or, le couplage doit produire des fréquences de vibration légèrement différentes, suivant les relations de phase des oscillateurs. Par suite, les bandes d'absorption dues aux divers moments **M** dérivés d'un même moment **m** doivent être séparées. En fait, cette séparation, due aux forces intermoléculaires, est souvent inappréciable : dans ce cas, tout se passe comme si les vibrations des molécules homologues étaient incohérentes et l'on observe simplement, dans une bande unique, l'addition des intensités d'absorption proportionnelles à $\mathbf{m}^2$, dues à chaque molécule : $M^2 = \Sigma m^2$. Les règles de sélection fondées sur la symétrie du cristal sont alors en défaut : une même bande peut avoir un moment de transition **M** correspondant à plusieurs types de symétrie non séparés.

3.2.2. Dans ce qui précède, nous avons explicitement admis que le moment de transition **m** d'une molécule ou d'un ion demeure inchangé lorsqu'ils font partie d'un cristal. Cela ne peut avoir lieu en toute rigueur que si leur groupe de symétrie reste le même. Nous avons déjà vu qu'en général, il n'en est pas ainsi. Lorsque la molécule ou l'ion libres ont une symétrie assez élevée pour que certaines de leurs vibrations fondamentales soient dégénérées, il peut se faire, si le champ cristallin possède une anisotropie convenable et une intensité suffisante, que la dégénérescence cesse plus ou moins complètement [65]. Chaque vibration interne dégénérée donne alors naissance à deux ou à trois vibrations, dont les fréquences sont en principe différentes. A chacune d'elles est associé un moment **m**, qui résulte de la décomposition du moment moléculaire correspondant, suivant les règles de symétrie. Chacun des moments **m** contribue au moment cristallin **M** suivant les règles données en 3.2.1. L'expérience montre que souvent les écarts de fréquence dus au couplage sont faibles devant ceux qui résultent de l'abolition des dégénérescences [13], [14].

3.2.3. Couplage et diminution de symétrie produisent à la fois leurs effets. On peut les séparer dans divers cas particuliers, soit que la symétrie du champ cristallin ne supprime pas la dégénérescence, soit que la maille ne contienne qu'une molécule ou que le couplage ne donne qu'un type de fréquence active. On a proposé également [36] de séparer ces effets en introduisant la molécule étudiée dans un réseau isomorphe du sien propre, mais formé de molécules dont les fréquences sont assez différentes pour que le couplage ne se produise pas.

3.3. Vibrations externes. — Pour obtenir les vibrations externes, on considère les molécules ou les

ions comme rigides; sauf les ions simples, supposés ponctuels, chacun a six degrés de liberté. On peut diviser le problème, en considérant séparément les translations et les rotations possibles. Le dénombrement des premières se fait en tenant compte de la symétrie propre de la molécule, déterminée par sa situation et en cherchant quels sont les types de vibrations dans lesquels un point doué de cette symétrie (c'est le centre de gravité) se déplace, la molécule ou l'ion gardant son orientation dans un tel mouvement. On couple ces translations entre les diverses molécules de la maille et l'on retranche les trois translations d'ensemble pour obtenir les *vibrations de translation*.

Les rotations des molécules se font, en première approximation, autour des axes principaux d'inertie $Ouvw$ de la molécule, même lorsque l'un ou plusieurs d'entre eux ne coïncident pas avec des éléments de symétrie du cristal [39]. En couplant de toutes les façons possibles les rotations des différentes molécules de la maille on obtient les *vibrations de rotation* (appelées encore pivotements ou librations).

Les vibrations de translation ont des moments de transition particulièrement intenses dans les cristaux ioniques, où les variations de distance des réseaux partiels, porteurs de charges de signes contraires, créent des grands moments dipolaires. Les librations actives se rencontreront principalement dans les cristaux dont les molécules où les ions complexes possèdent un moment de dipôle électrique permanent $\mathbf{m}_0$. Dans ce cas, la composante $m_x$ sur l'axe $Ox$ du cristal, du moment de transition de fréquence $\nu_u$ correspondant à la libration autour de l'axe $u$, dont l'amplitude angulaire est $\theta_u$, a pour expression

$$m_x = \theta_u m_0 [\cos(m_0, v)\cos(v, x) + \cos(m_0, w)\cos(w, x)]. \qquad (4)$$

Les composantes $m_y$ et $m_z$ s'obtiennent en remplaçant $x$ par $y$ ou $z$. Il y a deux autres fréquences de libration $\nu_v$ et $\nu_w$, dont les moments de transition sont donnés par des formules analogues.

Mais la division des vibrations externes en translations et rotations n'est rigoureuse que si ces deux classes de vibrations n'ont pas le même type de symétrie. Dans le cas contraire, elles peuvent se combiner, en donnant des vibrations dont la représentation est moins simple, mais seule exacte [14], [29], [38].

**4. Principes de l'interprétation moléculaire des spectres infrarouges en lumière polarisée.** — 4.1. DÉTERMINATION DU MOMENT MOLÉCULAIRE. — Cherchons à exprimer le produit scalaire $\mathbf{m}.\mathbf{E}$ dont dépend l'absorption exercée par une vibration d'une molécule. L'orientation du moment de transition $\mathbf{m}$ (*fig.* 2) est définie par les angles $\theta$ et $\omega$ par rapport aux lignes neutres $Ox$ et $Oz$ de la lame cristalline étudiée : soit SO $\left(\widehat{SOx} = \alpha\right)$ la direction du faisceau incident polarisé rectilignement, dont le champ électrique $\mathbf{E}$ fait un angle $\varepsilon$ avec $Oz$. Le produit scalaire $\mathbf{m}.\mathbf{E}$ peut s'écrire

$$\mathbf{m}.\mathbf{E} = mE\cos(\varepsilon - \beta), \qquad (5)$$

en posant

$$\mathrm{tg}\,\beta = \mathrm{tg}\,\theta \sin(\alpha + \omega). \qquad (6)$$

Les mesures d'absorption faites en donnant successivement à $\varepsilon$ les valeurs o et $\frac{\pi}{2}$ fournissent deux valeurs de $(\mathbf{m}.\mathbf{E})^2$ dont le rapport (*rapport dichroïque*) vaut

$$A = \mathrm{cotg}^2\beta.$$

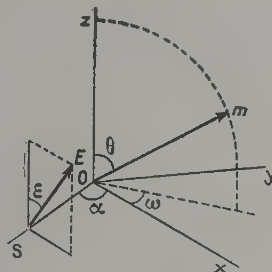



Fig. 2. — Orientation du moment de transition $\mathbf{m}$ dans un cristal.

Pour déterminer $\theta$ et $\omega$, on a proposé [2] de répéter les mesures précédentes après avoir tourné la lame de $\frac{\pi}{2}$ dans son plan :

$$\mathbf{m}.\mathbf{E} = mE\cos(\varepsilon - \beta').$$

avec

$$\mathrm{tg}\,\beta' = -\left(\mathrm{tg}\,\omega\cos\alpha + \mathrm{cotg}\,\theta\,\frac{\sin\alpha}{\cos\omega}\right).$$

Les mesures d'absorption faites dans ces nouvelles conditions donnent le rapport

$$B = \mathrm{cotg}^2\beta',$$

d'où

$$\mathrm{tg}\,\omega = -\frac{1 + \sqrt{AB}\sin^2\alpha}{\sqrt{B}\cos\alpha(1 + \sqrt{A}\sin\alpha)}, \qquad (7)$$

$$\mathrm{tg}\,\theta = \frac{1 + \sqrt{AB}\sin^2\alpha}{\sqrt{A}\cos\alpha(1 - \sqrt{B}\sin\alpha)\sin\omega}. \qquad (8)$$

Pour une molécule qui occupe une situation quelconque dans la maille, le cas où $\mathbf{m}$ est unique est celui d'un cristal triclinique. Dans un cristal de symétrie plus élevée, il y a plusieurs vecteurs $\mathbf{m}$, symétriques les uns des autres par rapport aux axes du trièdre $Oxyz$, si ceux-ci coïncident avec les axes principaux du cristal, seul cas intéressant en pratique. On trouve alors [2] des formules analogues aux précédentes, où les valeurs de $\omega$ et de $\theta$ s'obtiennent à partir de celles de $A$, de $B$ et de $\alpha$.

En réalité, toutes ces formules, algébriquement exactes, sont sans portée pratique. L'angle $\alpha$ se rapporte évidemment à la propagation de la lumière *dans le cristal*. Son calcul demanderait la connaissance du tenseur de réfraction du cristal, donnée dont on ne dispose généralement pas [1]. Si même on la

[1] Dans l'exemple d'application des formules générales [2] on ne trouve pas de valeurs de l'angle $\alpha$. De plus, les auteurs ont fait varier l'angle $\varepsilon$, ce qui n'est pas correct (*cf.* [1], [2]).

possédait, la variation rapide de l'indice de réfraction au voisinage de nombreuses bandes d'absorption [76] rendrait incertaine la détermination de $\alpha$.

La seule donnée expérimentale relativement aisée à obtenir correctement est, comme on l'a vu, le rapport $A$ sous l'incidence normale $\left(\alpha=\frac{\pi}{2}\right)$. On a alors

$$A=\frac{1}{B}=\frac{1}{\operatorname{tg}^2\theta\cos^2\omega}, \qquad (9)$$

ce qui peut s'écrire, par une transformation trigonométrique simple :

$$A=\frac{1}{\operatorname{tg}^2\theta'}, \qquad (10)$$

en désignant par $\theta'$ l'angle que fait avec $Oz$ la projection orthogonale de $\mathbf{m}$ sur le plan $xOz$ de la lame étudiée. On peut définir l'orientation de $\mathbf{m}$ par l'angle $\theta'$ et par l'angle $\omega'$ qu'il fait avec le plan $xOz$.

Dans un cristal triclinique, $\mathbf{M}$ et $\mathbf{m}$ se confondent; mais en général on ne connaît pas les lignes neutres pour la radiation absorbée, par suite de la dispersion des axes.

Dans un cristal monoclinique, si la lame est taillée de façon que $Oz$ soit l'axe binaire $\mathbf{b}$, les deux lignes neutres sont $Oz$ et $Ox$. Il y a deux molécules homologues dans le cas général et deux vecteurs $\mathbf{m}_1$ et $\mathbf{m}_2$, dont l'orientation est définie par les angles $\theta$ et $\omega$ pour l'un, $\theta$ et $\pi+\omega$ pour l'autre. Le rapport $\left(\frac{M_b}{M_\perp}\right)^2$ a l'expression (9), si le couplage des vibrations n'est pas efficace; s'il l'est, on observe deux bandes dont les intensités sont respectivement proportionnelles à $\cos^2\theta$ et à $\sin^2\theta\cos^2\omega$. En faisant varier systématiquement la direction $Ox$ dans le plan cristallographique $\mathbf{ac}$, normal à l'axe $\mathbf{b}$, c'est-à-dire en taillant une série de lames contenant toutes l'axe $\mathbf{b}$, l'application de la relation (9) permet de déterminer $\theta$ et $\omega$.

Dans un cristal orthorhombique, les quatre moments $\mathbf{m}$, qui sont à considérer pour une situation générale de la molécule, se déduisent les uns des autres par symétrie autour des axes du trièdre cristallographique $\mathbf{Oabc}$ ($Oxyz$). En étudiant le dichroïsme de trois lames $xOy$, $yOz$, $zOx$, on obtient les valeurs suivantes du rapport $A$ :

$$A(xOy)=\operatorname{tg}^2\omega,$$

$$A(yOz)=\frac{1}{\operatorname{tg}^2\theta\sin^2\omega}, \qquad A(zOx)=\frac{1}{\operatorname{tg}^2\theta\cos^2\omega}.$$

Dans un cristal uniaxe, enfin, l'angle $\omega$ est tel que la somme des projections des moments $\mathbf{m}$ sur une direction quelconque normale à l'axe principal est constante. On ne peut donc déterminer que $\operatorname{tg}^2\theta$.

4.2. Applications. — Ce qui précède montre que l'on ne saurait faire, à l'aide du spectre infrarouge, une analyse des structures cristallines comparable à celle que permettent les rayons X. Réduite à elle-même, la méthode ne donne que des renseignements très incomplets; complétée par des données obtenues au moyen des rayons X, on peut l'utiliser à plusieurs fins.

4.2.1. *Recherche des vibrations fondamentales.* — Si l'on connaît exactement la disposition des molécules dans le cristal, la détermination de l'orientation du moment $\mathbf{m}$ permet souvent de limiter le choix dans l'attribution des bandes de vibration et par suite des fréquences fondamentales.

4.2.2. *Détermination de l'orientation d'une molécule ou d'un groupe.* — Le problème est inverse du précédent. On admet que telle bande d'absorption ou de réflexion est due à telle vibration fondamentale et l'on connaît par suite l'orientation du moment $\mathbf{m}$ correspondant dans la molécule ou dans le groupe. Si l'on déduit l'orientation de $\mathbf{m}$ de l'étude de $\mathbf{M}$, on sait orienter la molécule ou le groupe.

4.2.3. *Détection de petites déformations.* — Lorsqu'on est certain que plusieurs moments $\mathbf{M}$ observés sont associés à des vibrations provenant de la cessation de dégénérescence d'une vibration moléculaire, leur étude peut donner des indications sur l'anisotropie et sur la grandeur du champ cristallin qui diminue la symétrie de la molécule.

## 5. Méthodes expérimentales et classement des résultats.

— 5.1. Les progrès accomplis assez récemment dans la fabrication des polariseurs à sélénium ou à chlorure d'argent ont rendu courantes les mesures en lumière infrarouge polarisée.

L'étude du spectre d'absorption des cristaux entre 8 000 et 250 cm$^{-1}$, c'est-à-dire dans la région des vibrations internes, se fait actuellement avec le montage ordinaire des spectrographes à prismes industriels, que des modifications de détails permettent d'adapter aux mesures du facteur de réflexion [15], [67].

Le domaine des vibrations externes (20 à 200 cm$^{-1}$) s'étend dans l'infrarouge lointain. Il est si difficile à explorer que l'on n'y possède guère que les travaux classiques de l'école de Rubens [46] sur la mesure des facteurs de réflexion au moyen des rayons restants. La méthode est laborieuse et porte sur un nombre de longueurs d'onde trop faible pour que l'on puisse espérer avoir tous les détails essentiels des courbes. Il y a là une mine de recherches importantes.

5.2. Les difficultés particulières à l'étude des cristaux tiennent à la préparation des échantillons étudiés. La préparation de monocristaux suffisamment développés, la taille de lames d'orientation connue, d'étendue suffisante et surtout d'épaisseur assez faible (quelques microns ou quelques dizaines de microns) pour ne pas absorber totalement les radiations, sont des opérations toujours longues et délicates, qui semblent même impossibles à réaliser avec certaines substances. On s'est efforcé de tourner ces difficultés en employant deux procédés :

*a.* En utilisant des microscopes à miroirs, qui permettent d'étudier des échantillons de petites dimensions [1], [2], [6]. Toutefois, la convergence importante des faisceaux peut alors produire des bandes d'absorption parasites, ainsi qu'on l'a observé [55]. Sur les effets de la convergence, *voir* aussi [28].

*b.* En recherchant des procédés de cristallisation fournissant d'emblée des couches cristallines très minces d'orientation uniforme. Pour cela, tantôt on a évaporé des solutions sur des lames transpa-

rentes inclinées, de façon que la cristallisation progresse depuis le bord où l'épaisseur est la plus faible [2], tantôt on a refroidi une mince couche de la substance fondue entre deux lames transparentes, à la surface desquelles on réalisait, par divers procédés, un gradient de température destiné à provoquer la croissance des cristaux dans une direction déterminée [16], [34], [49]. Ces artifices, donnent rarement des résultats parfaits : les couches sont polycristallines; leur orientation, vérifiée au microscope polarisant, n'est pas toujours uniforme et, lors qu'elle semble l'être, n'est assurée que dans deux dimensions; enfin, le plus souvent, les auteurs ne semblent pas s'être préoccupés de fixer la direction des axes cristallographiques par rapport aux lignes neutres des couches. Ces incertitudes rendent le procédé jusqu'à présent peu satisfaisant.

5.3. Par commodité, nous exposerons les résultats expérimentaux en suivant l'ordre des questions théoriques que nous avons examinées en 4.2 : recherche des oscillations fondamentales; étude de l'orientation des molécules, des ions ou des radicaux; déformations des molécules par le champ cristallin.

Nous insisterons principalement sur les travaux qui, par leur ingéniosité ou leur solidité, ont conduit à des résultats nouveaux ou définitifs.

**6. Recherche des vibrations fondamentales.** — 6.1. Ion bifluorure $FHF^-$ — Il a une structure linéaire. Dans le cristal $KHF_2$, tous les ions sont normaux à l'axe quaternaire **c**. L'étude du spectre de réflexion [42] a montré que la bande à 1510 cm⁻¹, qui n'apparaît que pour **E** normal à **c**, est due à la vibration $\nu_3$, tandis que la bande 1250 cm⁻¹, que l'on trouve dans les spectres **E** || **c** et **E** ⊥ **c**, a pour origine la vibration doublement dégénérée $\nu_2$. Les mesures d'absorption [57] ont conduit au même classement, en précisant la valeur des fréquences fondamentales :

$$\nu_2 = 1240 \text{ cm}^{-1}, \quad \nu_3 = 1425 \text{ cm}^{-1}.$$

6.2. Ion nitrite $NO_2^-$ [55]. — L'étude des cristaux de $NO_2Na$ a confirmé les valeurs des fréquences fondamentales :

$$\nu_1 = 1325 \text{ cm}^{-1}, \qquad \nu_2 = 830 \text{ cm}^{-1}, \qquad \nu_3 = 1360 \text{ cm}^{-1}$$

(*fig.* 4*a*).

6.3. Molécule de soufre $S_8$ [5]. — L'examen en lumière polarisée de lames taillées dans les cristaux orthorhombiques parallèlement aux plans (110) et (001) permet d'orienter le vecteur **E** dans le plan des anneaux octogonaux $S_8$ ou normalement à ce plan. Sur ces résultats, on a fondé un classement des types de bandes entre 680 et 1600 cm⁻¹.

6.4. Ion formiate $HCO_2^-$ [54]. — L'étude des cristaux de $HCO_2Na$ donne pour les fréquences fondamentales des valeurs qui s'accordent avec celles que fournit l'effet Raman.

6.5. Ion méthylammonium $H_3CNH_3^+$ [79]. — L'étude des cristaux quadratiques de la forme α, où la liaison C—N est parallèle à l'axe **c**, à permis de classer les types de vibrations fondamentales A et E.

6.6. Molécule de dicétopipérazine $C_3H_6O_2N_2$ [72]. — Les molécules sont toutes parallèles entre elles (*cf.* 7.3*c*). L'étude de l'absorption en lumière polarisée a permis de distinguer les vibrations qui se font dans le plan de la molécule et celles qui lui sont perpendiculaires.

6.7. Molécule d'acide cyanurique $(HNCO)_3$ [58]. — Les molécules forment des anneaux plans à symétrie ternaire, qu'unissent entre eux, dans le plan (101), des liaisons par hydrogène. Une telle structure ne permet pas d'attendre que le dichroïsme mesuré dans le plan (101) donne des résultats nets. Mais on a pu distinguer les vibrations qui se font hors de ce plan par le procédé indiqué en 2.2.

6.8. Molécule de naphtalène $C_{10}H_8$ [62]. — La molécule appartient au groupe de symétrie $D_{2h}$. Dans le cristal monoclinique, les deux molécules de la maille ne possèdent plus qu'un centre de symétrie; elles sont approximativement parallèles entre elles dans le plan **bc** (*fig.* 3). Les vibrations fondamentales de la molécule sont de trois types : $B_{1u}$,

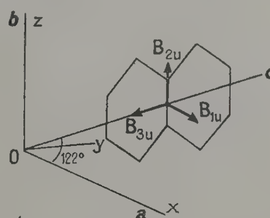



Fig. 3. — Vibrations principales de la molécule de naphtalène.

$B_{2u}$, $B_{3u}$; les directions de leurs moments de transitions respectifs sont indiquées sur la figure 3. Les vibrations principales du cristal sont de deux types seulement, **M** || **b** ou **M** ⊥ **b**, que l'étude de l'absorption des lames de clivage **ab** permet de distinguer. En admettant les approximations examinées en 3.2.1, on peut essayer de rapporter les diverses bandes observées aux types de vibrations de la molécule; on voit en effet, sur les figures 2 et 3 que, si l'on fait varier $\varepsilon$ pour $\alpha = \frac{\pi}{2}$, l'intensité des vibrations $B_{2u}$ doit décroître, celle des vibrations $B_{1u}$ et $B_{3u}$ doit croître. Les variations de $\alpha$ pour $\varepsilon = \frac{\pi}{2}$ permettent des conclusions qualitatives du même genre.

6.9. Polythène $(CH_2)_n$ et composés polyvinyliques [32]. — L'étude théorique des vibrations des groupes $CH_2$ dans les longues chaînes hydrocarbonées, jointe à des mesures de dichroïsme, a fait proposer, pour les types de vibrations de ces composés donnant des bandes entre 1,7 et 2,3μ, des attributions qu'on ne peut encore regarder comme définitives.

**7. Détermination de l'orientation de molécules, d'ions ou de radicaux.** — La plupart des travaux dont nous nous occupons sont consacrés à ces pro-

blèmes. On a le plus souvent étudié les vibrations internes.

7.1. Groupes OH. — Rappelons que l'étude du spectre infrarouge des composés hydroxylés en solution conduit [45] à situer autour de 3 500 cm$^{-1}$ ($\nu_l$) des bandes correspondant aux vibrations de valence des groupements OH libres et au-dessous de 3 350 cm$^{-1}$ ($\nu_a$) celles qui correspondent aux mêmes vibrations de ces groupements, associés par des liaisons par hydrogène.

*a. Brucite* : $Mg(OH)_2$, trigonale. — Les rayons X indiquent que la maille contient une seule molécule, les atomes O formant un assemblage hexagonal compact. Les atomes H doivent alors avoir, comme les atomes O, la symétrie propre $C_{3v}$ : les liaisons OH sont toutes orientées suivant l'axe ternaire. On a trouvé, en effet [74] que la bande d'absorption correspondant à la vibration $2\nu_l$ n'apparaît dans le spectre que si le champ **E** a une composante suivant l'axe ternaire **c**. Mais alors, les observations [19], qui concernent la disparition d'une bande à 1450 cm$^{-1}$, due à l'oscillation de OH dans un plan passant par **c**, lorsque **E** est normal à **c**, sont inexplicables. Un travail récent [51] a montré que dans la région de la fondamentale $\nu_l$, il existe, entre 3 000 et 5 000 cm$^{-1}$, 16 bandes, dont 9 apparaissent pour **E** || **c**, 3 pour **E** ⊥ **c** et 4 n'ont pas de dichroïsme net. Ce résultat suggère à ses auteurs que les rayons X n'ont permis de déterminer ni la véritable maille de la brucite, ni la situation des atomes d'hydrogène ([2]).

*b. Mica muscovite* : $KAl_3Si_3O_{10}(OH_2)$, monoclinique. — L'axe binaire **b** et l'axe **a** sont dans le plan de clivage. La bande d'absorption à 3 640 cm$^{-1}$ ($\lambda = 2{,}75\ \mu$) est due aux groupes OH, car elle disparaît lorsqu'on remplace ces groupes par O ou F. Des mesures d'absorption ont été faites [75] en faisant varier d'une part l'angle que fait avec **b** le plan d'incidence dans lequel **E** se trouvait toujours, d'autre part l'angle d'incidence. On voit que cela revient à faire varier les angles $\alpha$ et $\varepsilon$ de la figure 2, (où $zOx$ représente le plan de clivage), ce qui n'est pas correct en ce qui concerne $\varepsilon$. La nécessité de définir $\alpha$ dans le cristal n'a pas échappé à l'auteur, mais il admet pour l'indice de réfraction la même valeur que dans le visible, ce qui n'est pas une bonne approximation [76]. On trouve $\theta' \simeq 30°$ et $\omega' \simeq 19°$, ce qui indique que les liaisons OH ont l'orientation même du glissement que subissent l'une par rapport à l'autre deux couches d'hexagones d'atomes d'oxygène.

La détermination de $\theta'$ a été reprise [77] en mesurant correctement le rapport $A$ défini par (10), sur la deuxième harmonique de la bande précédente, à 7100 cm$^{-1}$ : on a trouvé $\theta' = 31°$.

*c. Phosphate monopotassique* $PO_4H_2K$, quadratique [41]. — L'absorption croît au-dessous de 6 500 cm$^{-1}$, sans montrer de structure. Elle est beaucoup plus forte pour **E** ⊥ **c** que pour **E** || **c**, en accord avec l'orientation présumée des liaisons par hydrogène qui se forment entre ions $PO_4^{--}$. On n'a pas trouvé de différences d'absorption au-dessus et au-dessous de la température à laquelle apparaît la ferroélectricité, en dépit du rôle que l'on attribue, dans ce cas, aux liaisons par hydrogène dans la production de ce phénomène. Cependant, une étude récente [53] du spectre de réflexion de ce composé, ainsi que du phosphate monoammonique et des arséniates correspondants, a fait regarder comme probable la transformation des liaisons par hydrogène en liaisons par hydroxyle au-dessous de la température de disparition de la ferroélectricité.

*d. Saccharose* : $C_{12}H_{22}O_{11}$, monoclinique [24]. — Il existe à la fois des groupes OH peu perturbés, donnant les bandes $2\nu_l$ à 6 940 cm$^{-1}$ et $3\nu_l$ à 10 200 cm$^{-1}$ et d'autres perturbés par des liaisons par hydrogène ($2\nu_a$ = 6 340 et 6 630 cm$^{-1}$). Leur dichroïsme relatif aux axes **b** et **c** est différent.

*e. Acide succinique* : $C_4H_6O_4$, forme β, aiguilles allongées suivant **c**. — L'absorption, nulle pour $2\nu_l$, est importante pour $2\nu_a$, surtout lorsque **E** || **c**, en accord avec la position des liaisons O—H—O suggérée par l'étude aux rayons X [30].

*f. Acide adipique* : $C_6H_{10}O_4$, monoclinique [2], [30]. — Les premières mesures ont montré que les liaisons OH étaient approximativement dirigées suivant l'axe **c** de la maille. On a cherché à déterminer la valeur de l'angle $\theta'$, en faisant varier l'angle $\varepsilon$; on a vu en 4.1 que la méthode est incorrecte.

*g. Composés divers*. — Dans les cristaux d'acide mycophénolique $C_{17}H_{20}O_6$ [6], la polarisation des rayons infrarouges a permis de distinguer des bandes dues aux groupes OH faiblement et fortement liés et a suggéré des hypothèses sur la structure de la molécule.

Dans les films orientés d'alcool polyvinylique, on a d'abord trouvé [22] que la bande O—H située à 3 400 cm$^{-1}$ ne montrait aucune orientation privilégiée, ce qu'on a attribué à une variation de l'intensité des liaisons par hydrogène, suivant la situation des atomes O par rapport aux chaînes hydrocarbonées. Des études ultérieures [32] ont montré que le dichroïsme de la bande O—H pouvait être masqué par l'absorption due à de l'eau adsorbée et qu'on l'observe sur des échantillons secs.

Dans le *o*-nitrophénol [27], la liaison OH est vraisemblablement située dans le plan du noyau benzénique, pour les raisons qui seront examinées en 7.8.

Les fibres de ramie ont à 6 500 cm$^{-1}$ ($2\nu_l$) une bande d'absorption, lorsque **E** est normal à l'axe des fibres. Elle disparaît lorsque le produit est mercerisé.

7.2. Molécules d'eau. — Il y a trois fréquences fondamentales (*fig.* 4*a*) qui ont pour valeurs dans la vapeur :

$$\nu_1 = 3650\ \text{cm}^{-1}, \qquad \nu_3 = 3750\ \text{cm}^{-1}, \qquad \nu_2 = 1600\ \text{cm}^{-1}.$$

Bien que les cristaux hydratés soient nombreux et que, l'orientation des molécules d'eau étant difficile à déterminer au moyen des rayons X, l'infrarouge puisse jouer ici un rôle important, les études sur les bandes de l'eau en lumière polarisée sont encore rares. Les mesures d'absorption, faites pour les bandes

([2]) Une nouvelle étude de la brucite au moyen des rayons X (H. E. Petch et H. D. Megaw, *Journ. Opt. Soc. Amer.* 1954, **44**, 744) a confirmé la structure primitive.

de combinaison $\nu_1 + \nu_3$ [47] sur des sulfates : $CaSO_4$, $2H_2O$; $CdSO_4$, $\frac{8}{3}H_2O$; $CuSO_4$, $5H_2O$; $ZnSO_4$, $7H_2O$ et sur une série de silicates : heulandite, analcime, apophyllite, mésotype, n'ont pas donné de résultats nets, soit parce que la maille contient un nombre de molécules d'eau trop considérable pour qu'on puisse espérer démêler la part de chacune d'elles dans le spectre, soit parce que les précautions nécessaires à des mesures correctes n'ont pas été prises, d'après les indications de l'auteur.

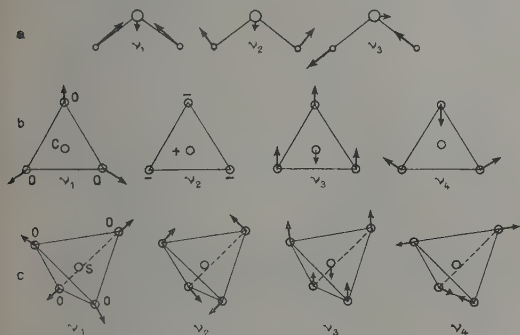


Fig. 4. — Vibrations fondamentales de molécules ou d'ions. *a.* $H_2O$; $NO_2$, $NH_2$; *b.* $CO_3$, $NO_3$; *c.* $SO_4$.

Des mesures du facteur de réflexion *R* ont été faites en lumière polarisée, dans la région des bandes fondamentales $\nu_1$, $\nu_2$, $\nu_3$, pour les sels $NiSO_4$, $6H_2O$; $MgSO_4$, $7H_2O$; $ZnSO_4$, $7H_2O$ [10], [70]. On a observé entre les spectres principaux, non seulement des différences de *R*, mais aussi des variations de la fréquence du maximum de *R*, probablement dues à l'effet du couplage ([3]).

7.3. Groupes C—H, $CH_2$. — A la vibration du groupe CH correspond une fréquence $\nu_0$ voisine de 2 900 cm$^{-1}$. On passe de CH à $CH_2$ comme de OH à $OH_2$ : la vibration $\nu_0$ se dédouble et il apparaît une vibration de déformation angulaire. Mais les groupes CH, $CH_2$, $CH_3$ sont trop nombreux dans la plupart des molécules organiques pour qu'on puisse leur assigner une direction bien définie. Il y a cependant des exceptions :

*a. Iodoforme* $CHI_3$, trigonal [73]. — La bande située à 5 822 cm$^{-1}$ ($2\nu_0$) a donné lieu à une étude analogue à celle de la brucite, et a montré que tous les groupes CH sont parallèles à l'axe ternaire.

*b. Pentaérythrite* $C(CH_2OH)_4$, quadratique [25]. — Une bande d'absorption à 5 872 cm$^{-1}$ n'apparaît que lorsque le champ **E** a une composante suivant l'axe **c** : on en a conclu qu'elle est due à la vibration $2\nu_1$ et que les axes de tous les groupes $CH_2$ sont parallèles à **c**. Deux bandes à 5 763 et 5 672 cm$^{-1}$, qui apparaissent presque uniquement lorsque **E** est normal à **c**, ont été attribuées à une résonance de Fermi entre $2\nu_3$ et $4\nu_2$. Les interprétations précédentes ne peuvent être cependant maintenues, au moins sous leur forme initiale, car les harmoniques $2\nu_3$ et $4\nu_2$ sont de type *s* et doivent avoir un moment parallèle à **c**. L'analyse aux rayons X montre que les axes des groupes $CH_2$ doivent être sensiblement parallèles à **c**; il en résulte que, bien que les couplages entre les quatre oscillateurs $CH_2$ d'une même molécule doivent donner, pour chaque vibration de l'un d'eux, un multiplet de type A+B+E, en pratique les vibrations $\nu_1$ et $\nu_2$ ne doivent guère donner qu'une vibration B active (**M** || **c**), la vibration $\nu_3$ une vibration E(**M** ⊥ **c**). Les harmoniques paires de B sont inactives; celles de E ont un moment parallèle à **c**. Mais les combinaisons A+B sont actives (**M** || **c**), ainsi que les combinaisons A + E (**M** ⊥ **c**); il se pourrait que la résonance de Fermi se produisît entre ces vibrations de combinaison, si les fréquences étaient convenables.

*c. Dicétopipérazine* $(CH_2NHCO)_2$, monoclinique [25]. — L'étude du dichroïsme des mêmes bandes que celles de la pentaérythrite montre, en accord avec les données des rayons X, que les groupes $CH_2$ ont leur axe parallèle à l'axe binaire **b** et leur plan normal au plan (101); celui-ci contient donc le cycle de la molécule.

Pour une étude critique analogue à celle qui a été faite plus haut sur la pentaérythrite, *voir* [40].

*d. N-paraffines.* — Dans le spectre de couches polycristallines orientées de $C_{19}H_{40}$, on a pu distinguer [11] les vibrations parallèles à l'axe de la chaîne hydrocarbonée, par la méthode indiquée en 2.2. Dans le spectre des cristaux — monocliniques (?) — de $C_{36}H_{74}$ [43] la fréquence de balancement (rocking) des $CH_2$ dans le plan normal à l'axe de la chaîne hydrocarbonée donne, par couplage entre chaînes voisines, deux bandes d'absorption, l'une à 720 cm$^{-1}$ (**M** || **b**), l'autre à 730 cm$^{-1}$ (**M** || **a**).

*e. Polythène et dérivés polyvinyliques.* — L'extension de couches de ces composés tend à aligner les cristallites dont elles sont formées et par suite les chaînes moléculaires, qui sont parallèles dans la maille. Les liaisons CH devraient alors être dans des plans perpendiculaires aux axes des chaînes et les vibrations $\nu_0$ devraient produire une absorption maximum lorsque **E** est normal à la direction d'allongement des couches. C'est ce que l'expérience vérifie [22], [32], mais le dichroïsme mesuré est très faible. On peut attribuer ce fait, soit aux couplages multiples qui peuvent se produire entre les vibrations des nombreux groupes CH, soit à une absence d'uniformité d'orientation de ces groupes, les atomes H pouvant occuper des situations imprévues.

7.4. Groupe C=O. — Il existe vers 1650 cm$^{-1}$ une fréquence caractéristique de la vibration de ce groupe.

*a. p-p'-dibromobenzophénone* $(C_6H_4Br)_2CO$, orthorhombique [68]. — Le dichroïsme de la bande à 1600 cm$^{-1}$ confirme que les groupes C=O sont parallèles à l'axe **b**.

*b. Acétanilide* $C_8H_9ON$, orthorhombique. — Le dichroïsme de la bande CO (et celui de diverses

([3]) Contrairement à l'opinion de Schaefer et Matossi (*loc. cit.*, p. 307), il ne peut s'agir d'une cessation de dégénérescence dans le cas de $H_2O$.

autres bandes) s'accorde avec la structure cristalline proposée [50].

*c. Benzile* $C_{14}H_{10}O_2$, trigonal. — Les études de dichroïsme n'ont pas donné de résultats nets pour ce cristal, dont la structure est encore incomplètement connue [50].

*d. Polypeptides de synthèse et protéines.* — Dans l'ester γ-méthylpolyglutamique, le moment de transition de la bande C=O est approximativement parallèle à la direction d'allongement de la chaîne étirée, tandis qu'il lui est à peu près perpendiculaire dans le nylon. On a donc proposé [3 *bis*] pour ces deux composés les structures respectives représentées en *a* et *b* sur la figure 5.

On sait que l'on distingue, parmi les protéines en chaîne, deux formes : α (repliée) et β (étirée). Dans les spectres de la kératine de la soie, du collagène, de divers polypeptides de synthèse [3], on a trouvé deux bandes attribuées à C=O, l'une à 1640 $cm^{-1}$, l'autre à 1695 $cm^{-1}$ : le moment de transition est normal à la direction de la chaîne pour la première, parallèle pour la seconde. On en a conclu que la première indiquait une structure α, la seconde une structure β, qui coexisteraient dans les composés étudiés. On peut se demander si les couplages ne pourraient pas produire l'effet observé.

On a retrouvé le même mélange de formes α et β des chaînes polypeptidiques dans les cheveux [20].

On a attribué une bande à 4 600 $cm^{-1}$ à une déformation se produisant dans le plan des liaisons de valence du groupe $\rangle C = O$. Le rapport dichroïque de cette bande est de signe contraire dans la soie et dans le collagène. On a mis ce résultat en accord avec la structure du collagène [3].

Nous reviendrons sur les protéines en 7.6, à propos des vibrations des groupes NH.

*e.* Diverses études portant sur des échantillons dont la définition cristallographique était souvent incertaine, ont révélé du dichroïsme dans la bande C = O des composés suivants : *p*-benzoquinone $C_6H_4O_2$ [49]; phénylacétamidoacétonitrile [49]; gramicidine [1]. La dessiccation de l'iodhydrate de poly-L-lysine ne modifie pas sensiblement le dichroïsme de la bande C = O [21].

7.5. Groupe C=C. — La vibration caractéristique de la double liaison a une fréquence voisine de 1650 $cm^{-1}$. La bande d'absorption correspondante du caoutchouc et du polythène fortement étirés est plus intense lorsque **E** est parallèle à la direction de la traction [69].

7.6. Groupes N—H, $NH_2$. — La fréquence $\nu_0$ de la vibration NH et celles des deux vibrations de valence $\nu_1$ et $\nu_3$ (*fig.* 4 *a*) du groupe $NH_2$, se situent vers 3 300 $cm^{-1}$; la vibration $\nu_2$ vers 1630 $cm^{-1}$.

*a. Urée* $CO(NH_2)_2$ quadratique. — La diffraction des rayons X a montré que les groupes CO de toutes les molécules sont parallèles à l'axe quaternaire **c**, que nous prendrons pour axe Oz. Mais on ne savait pas si les plans des deux groupes $NH_2$ coïncident avec le plan $OCN_2$ pris pour plan *zOy* (cas 1) ou lui étaient perpendiculaires (cas 2). Par couplage entre les deux groupes de la molécule, chacune des vibrations $\nu_1$ et $\nu_3$ de $NH_2$ en donne deux autres, dont les types doivent être les suivants :

cas 1 :

$$\nu_1 \to A_1(\mathbf{M}_z) + B_2(\mathbf{M}_y), \qquad \nu_3 \to A_1(\mathbf{M}_z) + B_2(\mathbf{M}_y);$$

cas 2 :

$$\nu_1 \to A_1(\mathbf{M}_z) + B_2(\mathbf{M}_y), \qquad \nu_3 \to A_1(\mathbf{M}_x) + A_2\,(\text{inactive}).$$

On trouve [80] deux bandes d'absorption $\mathbf{M}_z$ (3 362 et 3 449 $cm^{-1}$) et deux $\mathbf{M}_y$ (3 342 et 2 436 $cm^{-1}$) : la molécule d'urée est donc plane.

On a déduit le spectre d'absorption de l'urée de son spectre de réflexion [66].

*b. Acides aminés, polypeptides et protéines.* — Dans les cristaux de glycylglycine on trouve [1] deux bandes à 2 960 et 3 060 $cm^{-1}$, dont les dichroïsmes de sens contraires les ont fait attribuer respectivement aux vibrations de valence symétrique et dégénérée de $NH_3^+$. Mais elles disparaissent lorsque la chaîne polypeptidique s'allonge.

Dans toutes les protéines en chaîne, la vibration de valence des groupes NH, dont la fréquence est voisine de 3 300 $cm^{-1}$, donne une bande dont le moment de transition est perpendiculaire à la direction de la chaîne, comme on doit s'y attendre dans le cas d'une structure β [3]. Quant aux changements d'orientation des liaisons NH, on a admis successivement qu'ils produisent des bandes à 1535 $cm^{-1}$ [1], puis à 1620-1640 $cm^{-1}$ [3]. On a alors supposé que ces fréquences ν', en se combinant avec $\nu_0$, produisent les bandes d'absorption situées vers 4 820 $cm^{-1}$, dont le dichroïsme est très différent dans les structures α et β. Pour les relations entre les spectres infrarouges

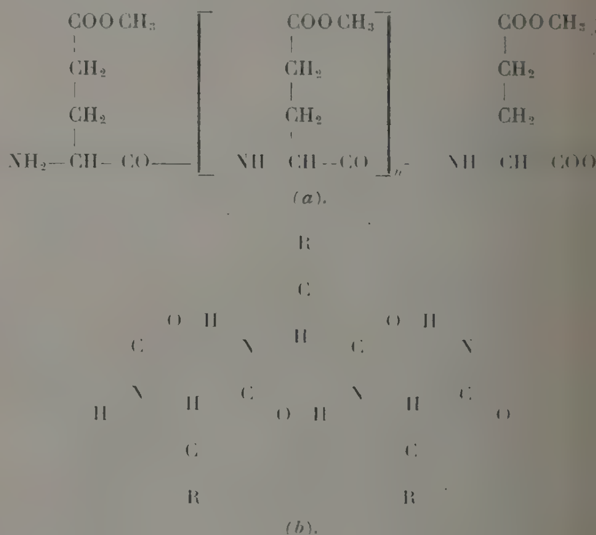


Fig. 5. — Polypeptides de synthèse.
*a.* Ester γ-méthylpolyglutamique; *b.* Nylon.

et les diagrammes des rayons X des deux formes, *voir* [4].

Dans le polypeptide synthétique de la figure 5 *a*, le dichroïsme de la bande à 3 300 cm$^{-1}$ montre [3 *bis*] que les liaisons NH sont sensiblement parallèles à la longueur de la chaîne et qu'elles lui sont perpendiculaires dans le nylon (*fig.* 5*b*). Dans le spectre des fibres de nylon [28] on trouve l'harmonique $2\nu_0$ de NH à 6 523 cm$^{-1}$ et la fréquence de combinaison $\nu_0 + \nu'$ à 4 883 cm$^{-1}$. Leur dichroïsme s'accorde avec l'idée que l'on se fait de la structure : chaînes principales réunies par des liaisons intermoléculaires N—H...O normales aux axes des chaînes. A 300° C, cette dernière bande disparaît, montrant la rupture des liaisons N—H...O lors de la fusion.

De nombreuses incertitudes subsistent encore dans l'interprétation du spectre de molécules si compliquées. Il n'est même pas certain que la notion de vibration de groupe (CO, NH) conserve un sens : voir à ce sujet [28].

*c. Composés divers.* — La bande à 3 500 cm$^{-1}$ due à la vibration N—H est fortement dichroïque dans les cristaux de phénylacétamidoacétonitrile [49], d'acétanilide [50] et de *p*-nitraniline [50], où l'on trouve une confirmation de la structure aux rayons X.

7.7. Groupe C≡N. — Sa fréquence caractéristique est à 2 140 cm$^{-1}$. On a utilisé la polarisation complète qu'elle montre dans le spectre des cristaux de KAu$(CN)_2$ pour prouver que tous les groupes C—N sont alignés avec l'axe ternaire [37].

7.8. Groupe $NO_2$. — Dans les dérivés nitrés organiques, les trois fréquences fondamentales de ce groupe sont

$$\nu_1 \simeq 1\,350 \text{ cm}^{-1}, \qquad \nu_3 \simeq 1\,530 \text{ cm}^{-1}, \qquad \nu_2 \simeq 900 \text{ cm}^{-1}.$$

*a.* On s'est proposé de reconnaître si le plan de $NO_2$ est coplanaire avec le cycle dans les dérivés benzéniques disubstitués en ortho [27]. On admet que la liaison C—N est dans le plan du cycle et dirigée suivant la bissectrice intérieure de l'angle $\widehat{ONO}$. Le moment de transition $\mathbf{m}_3$ de la vibration $\nu_3$ est perpendiculaire à C—N. En comparant le dichroïsme de cette bande à celui des bandes situées vers 750 cm$^{-1}$, que l'on attribue à la flexion des liaisons C—H hors du plan du cycle (moment de transition $\mathbf{m}'$) on pensa pouvoir décider si $\mathbf{m}_3$ et $\mathbf{m}'$ sont parallèles ou perpendiculaires entre eux. En accord avec ce que l'encombrement des substituants permet de prévoir, on trouve que $\mathbf{m}_3$ et $\mathbf{m}'$ sont parallèles dans le *o*-nitrophénol $C_6H_4OHNO_2$, le 2-nitrorésorcinol $C_6H_3(OH)_2NO_2$, le *o*-nitroaniline $C_6H_4NH_2NO_2$; qu'ils sont perpendiculaires dans le *o*-nitrochlorobenzène $C_6H_4ClNO_2$ et le *o*-nitrobromobenzène $C_6H_4BrNO_2$. Toutefois, le raisonnement simple, sur lequel sont fondées les conclusions, suppose que les plans de tous les cycles sont parallèles entre eux dans les cristaux. On ignore si c'est le cas pour les composés étudiés, mais on sait qu'il n'en est rien pour de nombreux composés aromatiques. Si même il en était ainsi, il conviendrait de ne conclure qu'avec prudence. Le procédé de préparation des couches cristallines donne seulement, en effet, une direction privilégiée **d** d'allongement, d'ailleurs inconnue cristallographiquement. Si les cristaux étaient distribués dans des azimuts quelconques autour de cette direction et que celle-ci coïncidât avec celle de la liaison CN, on verrait aisément que le maximum d'absorption se produirait pour $\mathbf{E} \perp \mathbf{d}$, que $\mathbf{m}_3$ et $\mathbf{m}'$ soient parallèles ou perpendiculaires entre eux.

*b. p-dinitrobenzène*, $C_6H_4(NO_2)_2$ monoclinique [50]. — Les observations s'accordent avec les données fournies par les rayons X. De plus, le dichroïsme de la bande $\nu_3$ étant différent de celui de la bande 1324 cm$^{-1}$ due à une vibration plane du cycle, on en a déduit que la molécule n'est pas plane, mais que les groupes $NO_2$ font un angle d'une dizaine de degrés avec le plan du cycle.

*c. p-nitraniline* $C_6H_6O_2N_2$, monoclinique [50]. — Le dichroïsme des bandes $\nu_1$ et $\nu_3$ s'accorde qualitativement avec les données de la radiocristallographie.

8. **Déformation des ions et des molécules.** — 8.1. L'abaissement de symétrie qui se produit dans une molécule ou dans un ion complexe, par suite de sa symétrie propre dans un réseau cristallin donné, peut être mise en évidence par l'étude des spectres infrarouges en lumière polarisée. C'est ce qui résulte d'une discussion détaillée des résultats expérimentaux obtenus depuis longtemps sur un certain nombre de cristaux ioniques. Ces données se rapportent principalement aux spectres de réflexion, l'absorption des vibrations fondamentales étant souvent trop considérable. De nombreuses mesures ont été faites par Schaefer et ses collaborateurs sur les sulfates [71], les carbonates [71], les nitrates [70], les silicates [70]. A titre d'exemple, j'examinerai trois cas.

8.2. L'ion $CO_3^{--}$ possède à l'état libre la symétrie $D_{3h}$ ($\bar{6}\ 2\ m$) et quatre oscillations fondamentales (*fig.* 4 *b*). La symétrie veut que dans l'oscillation $\nu_2$, le moment de transition $\mathbf{m}$ soit parallèle à l'axe ternaire ($\mathbf{m}\,\|$); qu'il lui soit perpendiculaire ($\mathbf{m} \perp$) dans les oscillations doublement dégénérées $\nu_3$ et $\nu_4$ ; que l'oscillation $\nu_1$ soit inactive en absorption. Dans l'aragonite $CO_3Ca$ orthorhombique, la symétrie des ions $CO_3^{--}$ n'est plus que $C_s(m)$, un seul plan de symétrie $zOy$ passant par l'atome C et un atome O. Cette diminution de symétrie permet, en principe, que la vibration $\nu_1$ devienne active avec un moment dans le plan $zOy$, que le moment de $\nu_2$ soit également dans ce plan et que la dégénérescence des vibrations $\nu_3$ et $\nu_4$ cesse, l'un des moments qui en résulte étant dans le plan $zOy$, l'autre dirigé suivant $Ox$. Mais la déformation subie par l'ion $CO_3^{--}$ dans l'aragonite est certainement faible, car les rayons X ne la décèlent pas. Admettons donc que les moments $\mathbf{m}$ des vibrations de l'ion libre conservent à peu près la même valeur dans le cristal : c'est l'approximation faite précédemment en 3.2.1. On voit alors aisément que, des diverses vibrations de l'ion de symétrie $D_{3h}$, dérivent des vibrations du cristal, dont les types, ainsi que les moments correspondants, sont les

suivants :

$$\nu_1 \to B_{1u} : \mathbf{M}_z = \mu_1, \quad B_{2u} : \mathbf{M}_y = \mu_2;$$
$$\nu_2 \to B_{1u} : \mathbf{M}_z = \mathbf{m}_{\parallel}, \quad B_{2u} : \mathbf{M}_y = \mu_3;$$
$$\nu_3 \text{ ou } \nu_4 \to \begin{cases} B_{3u} : \mathbf{M}_x = \mathbf{m}_{\perp}, & B_{2u} : \mathbf{M}_y = \mathbf{m}_{\perp}, \\ B_{1u} : \mathbf{M}_z = \mu_4; \end{cases}$$

les $\mu$ désignant des termes quelconques mais petits. On possède sur l'aragonite des mesures de facteur de réflexion très soignées [60]. On trouve que $\nu_1$ demeure inactive

$\nu_2 \to$ { $\mathbf{M}_z$ : 866 cm⁻¹ (très forte), $\mathbf{M}_y$ : 848 » (faible);

$\nu_3 \to$ { $\mathbf{M}_x$ : 1493-1573 cm⁻¹ (très forte), $\mathbf{M}_y$ : 1504 cm⁻¹ (très forte), $\mathbf{M}_z$ : nul;

$\nu_4 \to$ { $\mathbf{M}_x$ : 706 cm⁻¹ (forte), $\mathbf{M}_y$ : 712 » (forte), $\mathbf{M}_z$ : 712 » (faible).

8.3. L'ion $SO_4^{--}$, qui a la symétrie d'un tétraèdre régulier $T_d$ (*fig.* 4 *c*) n'a plus qu'un plan de symétrie dans la barytine $SO_4Ba$ et dans la célestine $SO_4Sr$, isomorphes et orthorhombiques. L'une des vibrations triplement dégénérées ($\nu_3$) de fréquence voisine de 1100 cm⁻¹ dans l'ion tétraédrique et seule étudiée en infrarouge [71], se décompose, comme l'exige la symétrie, en trois vibrations:

| | $\mathbf{M}_x$. | $\mathbf{M}_y$. | $\mathbf{M}_z$. |
|---|---|---|---|
| Barytine............ | 1 205 | 1 100 | 1 120 |
| Célestine........... | 1 195 | 1 105 | 1 130 |

De plus, l'étude des couplages, qui se produisent entre les ions $SO_4^{--}$ de la maille, montre que les intensités des bandes s'accordent avec l'orientation des ions [13].

Des mesures précises et étendues, interprétées correctement, peuvent donc conduire à mettre en évidence des altérations de symétrie de certains groupements, qui échappent à l'analyse aux rayons X.

8.4. L'ion $NO_3^-$ a la même symétrie que l'ion $CO_3^{--}$ L'étude du spectre infrarouge des formes diverses du nitrate d'ammonium [59] a montré des différences de symétrie de l'ion. Par exemple, dans la forme orthorhombique III, stable entre 32 et 84°C, $NO_3^-$ n'a plus qu'un plan de symétrie. Les prévisions théoriques sont analogues à celles que l'on a vues plus haut pour l'aragonite (à la différence que les auteurs prennent le plan $xOy$ pour plan de symétrie). L'expérience donne les résultats suivants :

$\nu_1 \to$ { $\mathbf{M}_z$ : 1048 cm⁻¹ (moyenne), $\mathbf{M}_y$ : 1048 » (moyenne);

$\nu_2 \to$ { $\mathbf{M}_z$ : 830 » (très forte), $\mathbf{M}_y$ : 830 » (très forte), $\mathbf{M}_x$ : 830 » (faible);

$\nu_4 \to$ { $\mathbf{M}_x$ : 716 » (forte), $\mathbf{M}_y$ : 720 » (forte), $\mathbf{M}_z$ : 720 » (forte).

L'absorption pour $\nu_3$ est totale.

8.5. Nous mentionnerons une tentative intéressante [59] pour préciser, à partir des spectres infrarouges, la structure des cristaux de $TlNO_3$ (forme $\gamma$). Les rayons X indiquent seulement que la maille est orthorhombique et contient quatre ions $NO_3$. On en déduit, par un ensemble de raisonnements qui font intervenir l'activité des composantes de **M** suivant les trois axes, que les seuls groupes de symétrie possibles simultanément pour la maille et pour $NO_3$ sont les suivants :

| Maille. | $NO_3$. |
|---|---|
| $V_h$...................... | $C_s$ ou $C_2$ |
| V...................... | $C_2$ » $C_1$ |
| $C_2$...................... | $C_s$ » $C_1$ |

On ne saurait cependant aller plus loin sans un choix arbitraire ([4]).

9. **Conclusions.** — Les perfectionnements techniques récents de la spectrographie infrarouge ont suscité un grand nombre de recherches sur l'absorption des cristaux en lumière polarisée. La méthode peut fournir des renseignements utiles, d'une part sur les vibrations moléculaires, de l'autre sur la disposition des molécules dans les cristaux et sur les déformations qu'elles subissent dans le champ cristallin. Il ne semble pas, cependant, que la qualité des travaux publiés ait toujours suivi l'accroissement de leur nombre, soit que le matériel examiné ait été insuffisamment défini du point de vue cristallographique, soit que l'on n'ait pas respecté les principes classiques de l'optique cristalline, soit que l'on ait fait des hypothèses hasardées sur la structure des cristaux étudiés. Plus de rigueur dans les études doit conduire à un progrès plus réel.

([4]) En dehors de l'emploi de lumière polarisée, rappelons que les déformations des molécules dans les cristaux et leur retentissement sur les spectres peuvent fournir des renseignements importants sur les vibrations de ces molécules. C'est ainsi qu'une fréquence du benzène, inactive en phase gazeuse et liquide, apparaît dans le spectre infrarouge du cristal [35].

Manuscrit reçu le 13 juillet 1954.

## BIBLIOGRAPHIE.


[1] ABBOTT N. B. et AMBROSE E. J. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 1953, **219**, 17.
[2] AMBROSE E. J., ELLIOTT A. et TEMPLE R. B. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 1951, **206**, 192.
[3] AMBROSE E. J. et ELLIOTT A. T. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 1951, **206**, 206.
[3 *bis*] AMBROSE E. J. et HANBY W. E. — *Nature*, 1949, **163**, 483.
[4] BAMFORD C. H., HANBY W. E. et HAPPEY F. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 1951, **206**, 407.
[5] BARROW G. M. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 219.
[6] BAUER R., COLE A. R. H. et THOMPSON H. W. — *Nature*, 1949, **163**, 198.
[7] BHAGAVANTAM S. et VENKATARAYUDU T. — *Proc. Indian Acad. Sc.*, A, 1939, **9**, 224.
[8] BORN M. — Atomtheorie des festen Zustandes, Berlin, 1923.
[9] BRESTER C. J. — Kristalsymmetrie und Reststrahlen, Dissertation, Utrecht, 1923.
[10] BRIEGER K. — *Ann. Physik*, 1918, **57**, 287.
[11] BROWN J. K., SHEPPARD N. et SIMPSON D. M. — *Phil. Trans.*, A, 1954, **247**, 35.
[12] CABANNES J. — *Ann. Physique*, 1932, **18**, 285.
[13] COUTURE L. — *Ann. Physique*, 1947, **2**, 5.
[14] COUTURE L. et MATHIEU J. P. — *J. Physique Rad.*, 1949, **10**, 145.
[15] COUTURE L., KETELAAR J. A. A., VEDDER W. et FAHRENFORT J. — *Physica*, 1952, **18**, 762.
[16] CROOKS D. A. — *Nature*, 1947, **60**, 17.
[17] CZERNY M. — *Z. Physik*, 1930, **65**, 600.
[18] DRUDE P. — *Ann. Physik*, 1890, **40**, 665.
[19] DUVAL C. et LECOMTE J. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1941, **8**, 713.
[20] ELLIOTT A. — *Textile Research Journal*, 1952, **22**, 783.
[21] ELLIOTT A. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 1954, **221**, 104.
[22] ELLIOTT A., AMBROSE E. J. et TEMPLE R. B. — *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 877.
[23] ELLIOTT A. et AMBROSE E. J. — *Disc. Faraday Soc.*, 1950, **9**, 246.
[24] ELLIS J. W. et BATH J. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 221.
[25] ELLIS J. W. et BATH J. — *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1098; *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 862.
[26] FERMI E. — Molecole e Cristalli, Bologna, 1934.
[27] FRANCEL R. J. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 1265.
[28] FRASER R. D. B. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1511.
[29] GIULOTTO L. et OLIVELLI S. — *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 555.
[30] GLATT L. et ELLIS J. W. — *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 880.
[31] GLATT L. et ELLIS J. W. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 449.
[32] GLATT L., WEBER D. S., SEAMAN C. et ELLIS J. W. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 413.
[33] HAAS C. et MATHIEU J. P. — *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 492.
[34] HALVERSON F. et FRANCEL R. J. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 694.
[35] HORNIG D. F. — *Disc. Faraday Soc.*, 1950, **9**, 115.
[36] HROSTOWSKI H. J. et PIMENTEL G. C. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 661.
[37] JONES L. H. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1891.
[38] KASTLER A. — *Proc. Indian Acad. Sc.*, 1948, **28**, 349,
[39] KASTLER A. et ROUSSET A. — *J. Physique Rad.*, 1941, **2**, 49.
[40] KELLNER L. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 1941, **177**, 452.
[41] KETELAAR J. A. A. — *J. Chim. Phys.*, 1948, **45**, 72.
[42] KETELAAR J. A. A. et VEDDER W. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 654.
[43] KRIMM S. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 567.
[44] LECOMTE J. — Le rayonnement infrarouge, Paris, 1949.
[45] LECOMTE J. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, C 53.
[46] LIEBISCH T. et RUBENS H. — *Sitz. ber. Akad. Berlin*, 1919, **12**, 198.
[47] LOUISFERT J. — *J. Physique Rad.*, 1946, **7**, 21.
[48] LOUISFERT J. — *J. Chim. Phys.*, 1948, **45**, 44.
[49] MANN J. et THOMPSON H. W. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 1948, **192**, 489.
[50] MANN J. et THOMPSON H. W. — *Proc. Roy. Soc.*, A, 1952, **211**, 168.
[51] MARA R. T. et SUTHERLAND G. B. B. M. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1953, **43**, 1100.
[52] MATHIEU J. P. — Spectres de vibrations et symétrie des molécules et des cristaux, Paris, 1945.
[53] MURPHY G. M. et WEINER G. — *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1322.
[54] NEWMAN R. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1663.
[55] NEWMAN R. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 444.
[56] NEWMAN R. et BADGER R. M. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1147 et 1952, **20**, 527.
[57] NEWMAN R. et BADGER R. M. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1207.
[58] NEWMAN R. et BADGER R. M. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 3545.
[59] NEWMAN R. et HALFORD R. S. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1276.
[60] NYSWANDER R. E. — *Phys. Rev.*, 1909, **28**, 291.
[61] PIMENTEL G. C. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1536.
[62] PIMENTEL G. C. et MCCLELLAN A. L. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 270.
[63] PLACZEK G. — *Handbuch der Radiologie*, VI, Leipzig, 1932.
[64] RAMSAY W. — *Z. Kristallographie*, 1887, **13**, 97.
[65] RASETTI F. — *Nuovo Cimento*, 1932, **9**, 72.
[66] ROBINSON T. S. et PRICE W. C. — *Proc. Phys. Soc.*, B, 1953, **66**, 969.
[67] SIMON I. — *J. Opt. Soc. Amer.*, 1951, **41**, 336.
[68] SUTHERLAND G. B. B. M. et VALLANCE JONES A. — *Nature*, 1947, **160**, 567.
[69] SUTHERLAND G. B. B. M. et VALLANCE JONES A. — *Disc. Faraday Soc.*, 1950, **9**, 281.
[70] SCHAEFER C. et MATOSSI F. — Das Ultrarote Spektrum, Berlin, 1930.
[71] SCHAEFER C. et SCHUBERT M. — *Ann. Physik.*, 1916, **50**, 283 et 1918, **55**, 577.
[72] SHIMANOUCHI T., KURATANI K. et MIZUSHIMA S. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1479.
[73] TA Y. — *C. R. Acad. Sc.*, 1939, **209**, 990.
[74] TA Y. — *C. R. Acad. Sc.*, 1940, **211**, 467.
[75] TSUBOI M. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1950, **23**, 83.
[76] VERGNOUX A. M. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, C 75.
[77] VERGNOUX A. M., THERON S. et POUZOL M. — *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**, 467.
[78] VINCENT J. — *J. Physique Rad.*, 1950, **11**, 1 D.
[79] WALDRON R. D. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 734.
[80] WALDRON R. D. et BADGER R. M. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 566.
[81] WINSTON H. et HALFORD R. S. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 607.

# LETTRES A LA RÉDACTION

## SPECTRE DES NEUTRONS DE LA PILE DE SACLAY

Par M. Galula, B. Jacrot et F. Netter,
Service de Physique nucléaire, C. E. N. de Saclay.

Le spectre des neutrons en provenance de la cuve de la pile de Saclay est étudié au moyen du spectromètre à temps de vol [1].

Le détecteur utilisé est un compteur proportionnel à fluorure de bore enrichi. Son efficacité en fonction du temps de vol est $1 - e^{-400t}$ ($t$ en seconde par mètre).

La courbe de la figure 1 représente, en fonction de l'énergie $E$ et par canal de largeur constante en temps, la densité à la sortie de la cuve des neutrons dirigés normalement à la paroi. Cette courbe est obtenue à partir des taux de comptage expérimentaux corrigés.

1° de l'écart avec la loi en $\frac{1}{v}$ de l'efficacité du compteur;

2° de la transmission de l'air depuis la cuve.

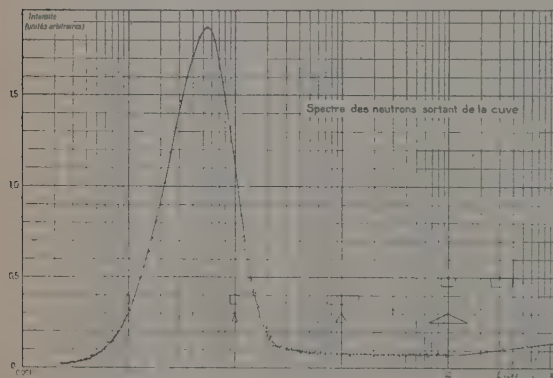



Fig. 1.

Entre 0,5 et au moins 10 eV, le spectre est représenté par une horizontale, ce qui traduit, dans les coordonnées choisies, la loi en $\frac{dE}{E}$ de répartition du flux de neutrons en ralentissement.

Dans la région thermique, le spectre présente un caractère quasi maxwellien, autour de la température d'équilibre 323° K; ceci résulte de la comparaison du spectre expérimental corrigé de la transmission de l'air, avec le spectre calculé d'après la loi de Maxwell pour le détecteur utilisé (*fig.* 2).

Le paramètre caractéristique de chaque courbe de Maxwell est le temps de vol pour des neutrons

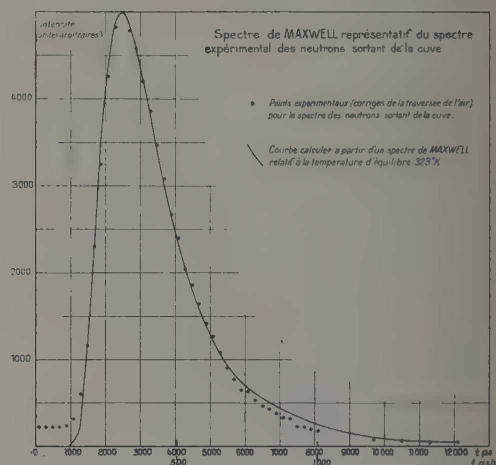



Fig. 2.

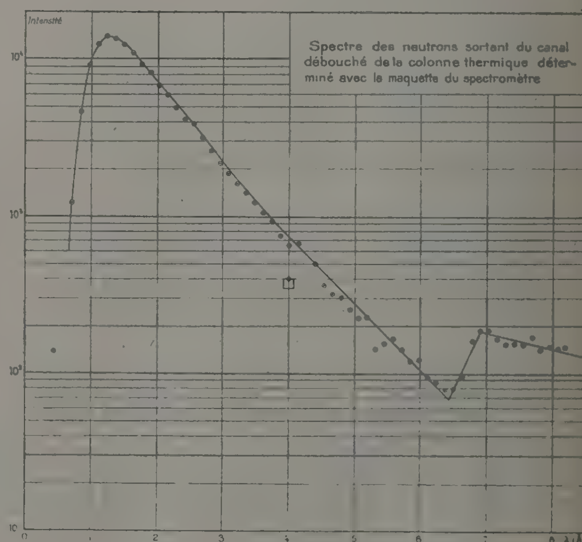



Fig. 3.

ayant la température d'équilibre. Parmi les courbes essayées correspondant à diverses valeurs du paramètre, celle qui donne le meilleur accord est celle

qui correspond à une température d'équilibre de $323 \pm 15^{\circ}$ K. L'erreur provient de la marge dans l'appréciation de cet accord (5° environ), le reste venant des étalonnages en temps et énergie.

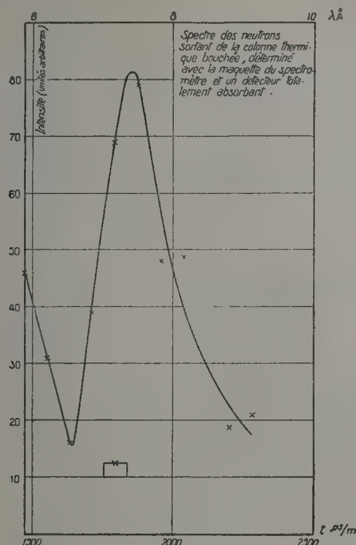



Fig. 4.

Les spectres obtenus à la sortie du réflecteur de la pile de Saclay (après traversée du mur de bismuth) et à la sortie de la colonne thermique, présentent, en plus du caractère quasi maxwellien, un renforcement relatif de l'intensité des neutrons froids dû à la discontinuité de la longueur de diffusion du graphite à la longueur d'onde de Bragg.

Les figures 3 et 4 donnent à titre qualitatif les résultats obtenus pour ces spectres avec la maquette du spectromètre.

Manuscrit reçu le 11 décembre 1954.

[1] Galula M., Jacrot B. et Netter F. — *J. Physique, Rad.*, 1954. **15**, 59 S.

---

## FILTRE MÉCANIQUE POUR LA SPECTROMÉTRIE DES NEUTRONS FROIDS

Par M. Galula et F. Netter,

Service de Physique nucléaire, C. E. N. de Saclay.

Certaines expériences de spectrométrie des neutrons lents nécessitent la suppression dans le spectre des

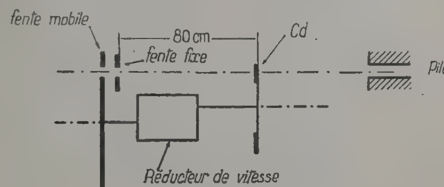



Fig. 1.

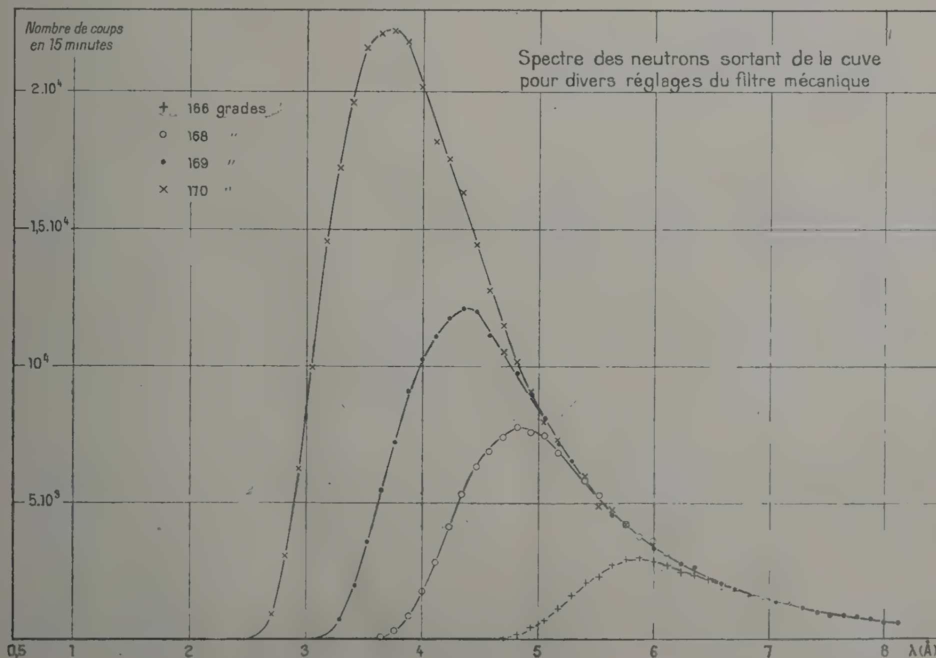



Fig. 2.

neutrons correspondant au pic de la distribution de Maxwell. Ce résultat peut être acquis à l'aide d'un filtre cristallin, mais au prix d'une perte d'intensité non négligeable dans le domaine des neutrons froids. Afin d'éviter cette perte d'intensité, un dispositif mécanique a été associé à l'obturateur tournant du spectromètre à temps de vol de Saclay [1] de façon à réaliser un sélecteur de vitesse, sélectionnant à l'entrée du spectromètre les neutrons dont la longueur d'onde est supérieure à une valeur réglable $\lambda_0$.

L'appareil (*fig.* 1) comporte deux secteurs de cadmium tournant, opposés par le sommet, situés dans un plan frontal, 80 cm en avant de la fente fixée du spectromètre.

La rotation est commandée par celle de l'obturateur du spectromètre par l'intermédiaire d'un réducteur de vitesse $\left(\text{rapport des vitesses } \frac{1}{2}\right)$. Le déphasage qui détermine la longueur d'onde de coupure est réglé par la mise en place des secteurs de cadmium dans la position angulaire choisie.

La figure 2 représente un réseau de spectres obtenus pour différentes valeurs du déphasage.

L'ensemble des courbes se raccorde, pour les grandes longueurs d'onde, avec la partie descendante du spectre de Maxwell.

L'appareil ne donne pas une coupure aussi abrupte qu'un filtre cristallin, mais ce n'est pas gênant dans la plupart des cas.

Manuscrit reçu le 11 décembre 1954.

[1] Galula M., Jacrot B. et Netter F. — *J. Physique, Rad.*, 1954, **15**, 59 S.

---

## PROPRIÉTÉS DU PHOSPHURE DE ZINC $P_2Zn_3$ EN CRISTAUX

Par J. Lagrenaudie,
Laboratoire de Physique de l'E. N. S.

**Introduction.** — L'étude de $P_2Zn_3$ en films évaporés ou en poudre a été étendue à $P_2Zn_3$ en cristaux obtenus par distillation sous vide (cristaux $\sim$ 1 mm).

**Étude thermique et optique.** — Les spécimens, très résistants ($\rho \sim 10^5\ \Omega$) à température ordinaire, présentent deux énergies d'impuretés de 0,30 et 0,60 eV environ et une énergie intrinsèque de 1,15 eV (valable au zéro absolu si sa loi en température est linéaire). Sur le diagramme de $\log_{10} \sigma$ en fonction de $\frac{1}{T}$ on a des courbes en forme de lignes brisées, comme sur d'autres semi-conducteurs. En écrivant pour le cas intrinsèque :

$$\sigma = 2\left(\frac{\mu_n + \mu_p}{2}\right) 2e\left(2\pi m_n^{\frac{1}{2}} m_p^{\frac{1}{2}} \frac{kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E}{2kT}}$$

on calcule, avec $\sigma \sim 3.10^{-2}$ et $T = 660°K$,

$$\frac{\mu_n + \mu_p}{2} \sim 30\ \text{cm}^2/\text{V/s}$$

si l'on admet

$$m_n \sim m_p \sim m.$$

L'effet Hall a été indécelable; la limite supérieure de mobilité des porteurs (trous) à température ambiante était estimée 10 cm²/V/s. Selon l'effet thermoélectrique, $P_2Zn_3$ distillé est de type $p$, alors que la poudre initiale était $n$. La courbe de transmission optique indique un seuil net à 1,1 μ et une légère bande d'absorption à 1,9 μ (0,65 eV), en accord avec les énergies thermiques. Le pouvoir réflecteur a été mesuré sur films évaporés vers 0,6 μ et s'élève à 30 pour 100; il varie peu de 0,6 à 2 μ.

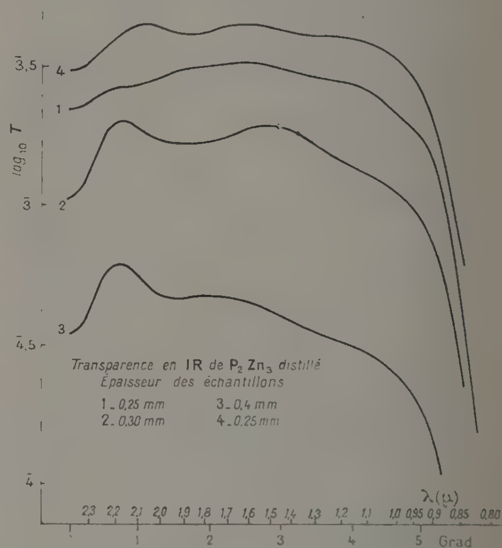



Fig. 1.

**Effets photoélectriques.** — La photoconductivité et la photovoltaïcité, obtenues toutes deux sur cristaux, ont un seuil à 1,1 μ et un maximum à 0,8 μ. On a donc une énergie optique de 1,1 eV environ à température ambiante.

Les caractéristiques courant-tension, observées en obscurité ou sous éclairement intense ($10^{18}$ photons/cm²/s de $\lambda < 1,1\ \mu$), sont ohmiques jusqu'à plus de 500 V/cm (contacts par laque d'argent). En observant, suivant une méthode classique [5], le déclin du photocourant (obtenu par lampe-flash) sur un oscillographe, on trouve une constante de temps $\tau \sim 50\ \mu s$, attribuée à la durée de vie des porteurs (avec recombinaison monomoléculaire) ou à piégeage. Le même procédé a donné $\tau \sim 80\ \mu s$ pour un film de tellure. La loi exponentielle de déclin est rigoureuse si l'absorption $\alpha$ de la lumière est faible et la recombinaison en surface $\sigma$ négligeable. On a pu démontrer, par la transformation de Laplace, que la même allure de déclin est générale.

En effet, reprenant les notations de la théorie Aigrain-Bulliard [1], on trouve, par centimètre carré éclairé, un nombre stationnaire de photo-porteurs

d'un signe

$$P_0 = \frac{1}{\beta} \frac{\alpha \Phi \eta}{D(\alpha^2 - \beta^2)} \frac{\sigma + \alpha D}{\sigma + \beta D} - \frac{\Phi \eta}{D(\alpha^2 - \beta^2)}, \quad (1)$$

avec

$$\beta = \frac{1}{\sqrt{D\tau}}, \qquad D = \frac{kT}{e} \mu,$$

$\mu$, moyenne harmonique de $\mu_n$ et $\mu_p$ ;
$\Phi$, flux incident;
$\eta$, rendement quantique.

Si la lumière suit la loi $\Phi = \Phi_0$, pour $t \leq 0$; $\Phi = \Phi_0 e^{-\gamma t}$ pour $t > 0$, on passe par la transformée

$$Q(s) = \int_0^\infty e^{-st} P(t)\, dt. \quad (2)$$

Tous calculs faits, on obtient, par inversion de Laplace

$$P(t) = \Lambda_0 e^{-\gamma t} + e^{-\frac{t}{\tau}} [\Lambda_1 J(c) + \Lambda_2 J(m_B) + \Lambda_3 J(m_C)] + e^{-\frac{t}{\tau}} \Lambda_4 e^{-m^2 t} \int_0^{m\sqrt{t}} e^{x^2} dx, \quad (3)$$

avec

$$c = \frac{\sigma}{\sqrt{D}}, \qquad m = \sqrt{\gamma - \frac{1}{\tau}}, \qquad m_B = \alpha \sqrt{D}, \qquad m_C = \frac{1}{\sqrt{\tau}} \quad (4)$$

et

$$J(n) = e^{n^2 t} \left[ \frac{\sqrt{\pi}}{2} - \int_0^{n\sqrt{t}} e^{-x^2} dx \right] \sim \frac{1}{2n\sqrt{t}}$$

pour $t$ élevé.

Les $\Delta$ sont des constantes, fonction de $\alpha$, $\beta$, $\gamma$, $\eta$, $\sigma$, $D$, $\Phi_0$ La loi de déclin pour $P(t)$ est donc de l'allure $e^{-\frac{t}{\tau}}$ en plus du terme en $e^{-\gamma t}$ qui correspond au flash.

**Effets photomagnétiques de Kikoïn-Noskov** [4], [3]. — Cet effet, retrouvé par Bulliard sur Ge et Si [2] a été étendu ici à $P_2Zn^3$, en opérant en lumière hachée (225 cycles) blanche ou bleue, et séparant l'effet photovoltaïque toujours très important; le montage permet d'éliminer aussi les effets thermiques ou un éventuel effet « photo-Kikoïn » analogue à l'effet « photo-Hall » de Wahlig. Le même montage nous a permis d'obtenir l'effet Kikoïn sur le tellure (monocristaux clivés). Reprenant les notations et le mode d'étude de Bulliard et Aigrain [1], on compare :

Courant de Kikoïn

$$J = 2.10^{-8} \mu' He D \frac{\alpha \eta L \Phi}{(\sigma + \beta D)(\alpha + \beta)}$$

et photoconductance

$$\Delta C = 2\mu' e \frac{L}{h} \eta \Phi \frac{\sigma + D(\alpha + \beta)}{\beta D (\sigma + \beta D)(\alpha + \beta)},$$

$H$ étant le champ magnétique;
$L$ la largeur du spécimen;
$\eta$ le rendement quantique, et

$$\mu' = \frac{\mu_n + \mu_p}{2}, \qquad \mu = \frac{2\mu_n \mu_p}{\mu_n + \mu_p}.$$

Pour $P_2Zn_3$, on trouve :

$$\beta \sim 10^3, \qquad D \sim 10^{-1},$$

d'où

$$\mu \sim 4 \text{ cm}^2/\text{V/s}, \quad \tau \sim 10.10^{-6} \text{ s} \quad \text{et} \quad \sigma \sim 10^2 \text{ cm/s}.$$

Cependant les rendements calculés semblent trop faibles : $\eta \sim 10^{-2}$ à $10^{-1}$ en bleu et 3 à 10 fois inférieur en blanc. Ces anomalies s'expliquent peut-être par le fait d'avoir négligé les effets de piégeage éventuels, l'effet Dember et l'effet de rugosité, les aspérités perturbant beaucoup $J$ et $\Delta C$ vu la faible valeur de $D$.

Pour le tellure, on a admis

$$\alpha \sim \infty, \qquad \eta \sim 1, \qquad D \sim 8$$

(normalement à l'axe ternaire) et trouvé

$$\sigma \sim 10^4 \text{ à } 10^5 \qquad \text{et} \qquad \tau \sim 10^{-9} \text{ à } 10^{-8};$$

mais vu la forte absorption il y a peut-être recombinaison bimoléculaire près de la surface [6].

**Conclusions.** — $P_2Zn_3$, très analogue au composé $Sb_2Mg_3$ [7] où les mobilités sont faibles, est un composé typique de la classe (V-II) intermédiaire entre les (VI-II) tels que ZnS et les (V-III) tels que AsGa; les composés (V-II) peuvent se révéler utiles au point de vue thermoélectrique ou photovoltaïque, mais la valeur de leurs rendements quantiques reste à préciser; elle pourrait être faible près du seuil en raison du mécanisme déjà invoqué par Ryvkin sur $Cu_2O$ (excitons).

Je remercie M. le Professeur Rocard, directeur du laboratoire de l'E. N. S. et M. Delbord, chef du Département I.R.T. au C.N.E.T. et MM. Châtelet (C. N. A. M.) et Prouvost (Muséum).

Manuscrit reçu le 28 septembre 1954.

[1] Aigrain et Bulliard. — *C. R. Acad. Sc.*, 1953, **236**, 595 et 672.
[2] Bulliard. — *Ann. Phys.*, 1954, **9**, 52; *Phys. Rev.*, 1954, **94**, n° 6, 15.
[3] Moss. — *Proc. Phys. Soc. London*, 1953, B **66**, 743 et 993 ; 1950, B Mars, 174; 1950, B Déc., 982.
[4] Kikoïn et Noskov. — *Physik Z. Sowjet-Union*, 1934, **5**, 586.
[5] Tolstoi et Feofilov. — *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Fiz.*, 1952, **16**, 59; *J.E.T.F.*, 1950, **20**, 769.
[6] Lofersky. — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, n° 4, 707.
[7] Boltaks et Jouzé. — *Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Fiz.*, 1952, **16**, 155.

---

## MESURE DE LA PÉRIODE DU Ra$D$

Par Jacques Tobailem,
Institut du Radium, Laboratoire Curie.

Le Ra$D$ ($^{210}$Pb) se transforme en Ra$E$ ($^{210}$Bi) en émettant des rayons $\beta$ de très faible énergie; le Ra$E$ se détruit avec une période de 5 jours environ par émission de rayons $\beta$ d'énergie maximum 1,17 MeV, non accompagnés de rayons $\gamma$. Le Ra$D$ en équilibre

avec le Ra*E* est utilisé comme étalon de radioactivité β, étant donnée sa longue période. Il est intéressant de connaître celle-ci avec précision.

G. N. Antonoff [1], en 1910, mesure l'accroissement de la quantité de polonium qui se forme dans le Ra*D* initialement pur et en déduit une valeur de 16,5 ans. En 1911, Mme P. Curie [2] indique une valeur d'environ 17 ans. En 1929, Mme P. Curie et Mme I. Curie [3] publient le résultat d'observations portant sur 16 ans sur la décroissance directe du Ra*D* : 19,5 ans. Mme I. Curie [4] évalue d'autre part la période du Ra*D* par la mesure de la quantité de polonium résultant de la destruction d'une quantité connue de radon et trouve 23 ans. Une Commission internationale réunie en 1931 [5] adopte 22 ans comme valeur de la période. Enfin, F. Wagner [6], en 1950, indique 25 ans, ayant suivi une source pendant 250 jours à la chambre d'ionisation.

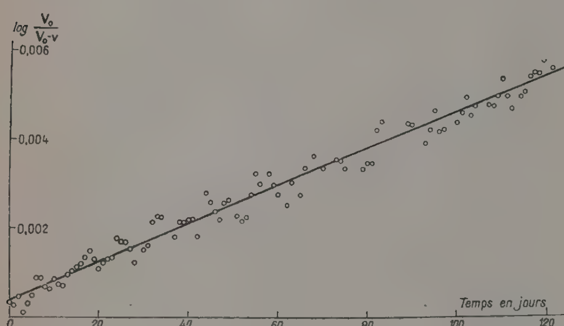



Fig.

La période de décroissance du Ra*D* a été déterminée en utilisant le dispositif de deux chambres d'ionisation différentielle déjà décrit [7], la source de compensation étant une source de radium. Afin de détecter les rayons β qui auraient été absorbés dans l'épaisseur de la paroi de cuivre de la chambre, on a ouvert une fenêtre dans la partie inférieure d'une des deux chambres d'ionisation. Cette fenêtre, dont l'étanchéité est assurée par un joint torique en caoutchouc, est constituée, dans nos expériences, par une feuille d'aluminium de 0,1 mm d'épaisseur.

Notre source de Ra*D* a été préparée par P. Conte, du Laboratoire Curie. On a attendu 95 jours, à partir de la date de la préparation, avant le début des mesures. Cet intervalle de temps est égal à 19 fois la valeur de la période du Ra*E*, l'équilibre entre le Ra*D* et le Ra*E* est, par suite, réalisé à $10^{-6}$ près environ. La décroissance du Ra*D* a été suivie pendant 4 mois (121 jours). La variation totale de l'intensité de la source a été de 1,18 pour 100 pendant ce temps; 94 séries de mesures ont été faites.

La figure représente la variation de log $\frac{V_0}{V_0 - v}$ en fonction du temps.

On a obtenu une précision de 1,8 pour 100.

$$T = 19,40 \pm 0,35 \text{ ans}$$

correspondant à

$$\lambda = (1,13 \pm 0,02).10^{-9}\,s^{-1}.$$

L'erreur est l'erreur quadratique moyenne.

Le résultat confirme la valeur 19,5 ans trouvée en 1929 par Mme P. Curie et Mme I. Curie [3].

Manuscrit reçu le 14 janvier 1955.

[1] ANTONOFF G. N. — *Phil. Mag.*, 1910, **19**, 825.
[2] CURIE M. — *Le Radium*, 1911, **8**, 353.
[3] CURIE M. et CURIE I. — *J. Physique Rad.*, 1929, **10**, 385.
[4] CURIE I. — *J. Physique Rad.*, 1929, **10**, 388.
[5] International Radium Standard Commission Report. *Rev. Mod. Physics*, 1931, **3**, 427.
[6] WAGNER F. — *A. N. L.* 4490, 1950, 5.
[7] TOBAILEM J. — *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 48.

---

## DISPOSITIF DE MESURE DE TENSIONS DE VAPEUR

Par Mme Andrée JOHANNIN-GILLES
et Pierre JOHANNIN,
Laboratoire des Hautes Pressions, Bellevue.

En vue de l'étude du spectre ultraviolet de la vapeur d'eau lourde, nous avons été amenés à mesurer avec précision de faibles tensions de vapeur. Le manomètre à mercure nous a paru l'un des plus sûrs et nous avons choisi, de préférence aux méthodes indirectes par variation de capacité [1], variation de résistance [2], etc., la mesure mécanique directe de la différence des niveaux de mercure.

L'appareil emprunte au manomètre de Rayleigh [3] le principe du tube en U inclinable. Deux modifications ont été apportées :

1° La mesure directe de l'inclinaison au moyen d'un palmer est plus sensible que la méthode optique et diminue l'encombrement de l'appareil.

2° L'observation du contact du mercure se fait par un procédé électrique. La position d'équilibre est déterminée par la coïncidence de l'établissement du contact électrique dans deux circuits comprenant chacun une pointe métallique et le mercure du tube manométrique correspondant. L'appareil est incliné progressivement jusqu'à ce que le contact soit établi simultanément avec les deux pointes lorsqu'on élève lentement le niveau du mercure.

La figure 1 donne le schéma de l'appareil : Un réservoir R, relié au tube *g* et mobile le long d'une tige filetée, peut être déplacé verticalement et permet de faire varier rapidement et grossièrement le niveau du mercure dans le reste de l'appareil. Le tube *a* est en communication avec un système de pompage. La substance à étudier (dont la tension de vapeur est négligeable à la température de l'air liquide) est placée en *f*. Après pompage, le niveau du mercure est amené au-dessus de *g* puis *f* est mis dans l'air liquide. Le niveau de R est ensuite élevé de façon à faire monter le mercure dans *b* et à isoler *b* du reste de l'appareil.

Une tige filetée F montée sur un support indépen-

dant pour éviter que son mouvement ne transmette des vibrations à l'ensemble plonge dans le réservoir R et fait varier très lentement ($10^{-3}$ mm/s) le niveau du mercure dans *b*, *c* et *d*. *b*, *c* et *d* sont surmontés d'une pointe de tungstène. Deux galvanomètres décèlent le passage du courant dans deux circuits électriques : pile, diviseur de tension, mercure du manomètre et pointe *b* d'une part, *c* ou *d* d'autre part. Une tension très basse (inférieure au millivolt) et une intensité très faible (inférieure au microampère) sont employées pour éviter toute détérioration des pointes de tungstène. *e* est placé dans un cryostat [4].

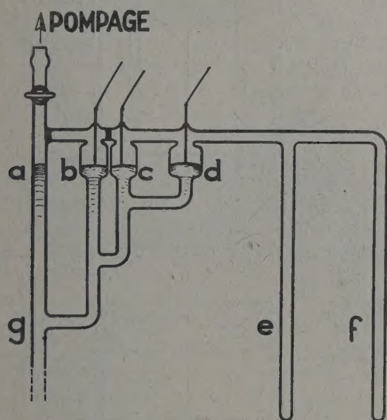



Fig. 1.

L'ensemble de l'appareil est fixé sur un bâti mobile autour d'un axe horizontal H perpendiculaire à la droite passant par les pointes. Il se déplace par rapport à un bâti fixe d'une grande stabilité. Le déplacement de la partie inférieure du bâti mobile est mesuré à l'aide d'un palmer au centième de millimètre et permet de connaître avec précision l'angle de rotation de l'ensemble. L'axe de rotation sans jeu est matérialisé par l'intersection à angle droit de deux lames flexibles d'acier.

On obtient le zéro de l'appareil en plaçant *f* dans l'air liquide de façon à avoir une tension de vapeur négligeable en *c-d*. On distille ensuite la substance étudiée de *f* dans *e* et l'on règle le cryostat à une température donnée. Lorsque l'équilibre de température et de pression est établi, on modifie l'inclinaison pour réaliser de nouveau la simultanéité des mises en contact électrique.

Suivant le domaine de pression à explorer, on utilise le contact en *c* ou en *d* : *d* permet de mesurer des pressions plus fortes, *c* multiplie la sensibilité par 5. Cet appareil peut être utilisé pour des pressions de l'ordre de $10^{-3}$ mm Hg à quelques millimètres de Hg. Avec un palmer indiquant le 1/100e de millimètre, une distance de 1400 mm de l'axe de rotation au palmer et des distances de 22 et 120 mm entre pointes *bc* et *bd*, la sensibilité de l'appareil est supérieure à $10^{-3}$ mm Hg, pour les pressions les plus élevées avec contact en *d* et à $2.10^{-4}$ mm Hg pour les pressions les plus faibles avec contact en *c*. La précision ne se rapprochera de ces valeurs que si l'on prend toutes précautions quant à la rigidité de l'ensemble et à sa stabilité. On atteint couramment la précision de quelques $10^{-3}$ mm Hg sans précautions particulières.

Manuscrit reçu le 8 janvier 1955.

[1] Simon A. et Feher F. — *Z. Elektroch.*, 1929, **32**, 162.
[2] Klumb H. et Haase Th. — *Z. Techn. Physik*, 1932, **13**, 372.
[3] Rayleigh. — *Phil. Trans.*, 1901, A **196**, 208; *Z. Physik Chem.*, 1901, **37**, 713.
[4] Johannin-Gilles A, Johannin P. — *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 162.

---

## PROPRIÉTÉS PIÉZO-OPTIQUES ET ÉLECTRO-OPTIQUES DE LA BLENDE

Par Henri Poulet,
Laboratoire des Recherches Physiques, Sorbonne.

Depuis la publication récente d'une lettre sur le sujet indiqué dans le titre [1], nous avons pris connaissance d'un article de Schramm qui nous avait échappé [2].

Les résultats obtenus par cet auteur s'écartent nettement de ceux rapportés en [1]. La comparaison est effectuée ci-dessous :

| | Référence [1]. | Schramm (1). |
|---|---|---|
| $r_{41}\eta'$.. | $6{,}4.10^{-8}$ ($\lambda = 0{,}546\,\mu$) | $30{,}3.10^{-8}$ ($\lambda = 0{,}535\,\mu$) |
| | - | $34.10^{-8}$ ($\lambda = 0{,}589\,\mu$) |
| $p_{44}$.... | $-0{,}0044$ ($\lambda = 0{,}546\,\mu$) | $-0{,}2$ ($\lambda = 0{,}589\,\mu$) |

Les mesures correspondent aux longueurs d'ondes indiquées entre parenthèses, et la constante électro-optique est exprimée en u.e.s.C.G.S. Ce désaccord vient de deux causes :

1° La formule (1), p. 313 du Mémoire de Schramm donnant la différence de marche est inexacte et doit être remplacée par

$$\frac{\Delta}{z} = \frac{L}{\lambda}(n_2 - n_1),$$

de sorte que les valeurs obtenues par l'auteur sont $2\pi$ fois trop grandes;

2° En ce qui concerne la valeur de $p_{44}$, Schramm a estimé la valeur du module de torsion $s_{44}$ (inconnue à l'époque) par comparaison avec ceux d'autres cristaux cubiques, tandis que nous avons utilisé la valeur mesurée donnée par Cady [3].

En tenant compte de ces remarques, les résultats expérimentaux de Schramm conduisent à :

$$r_{41}\eta' = 4{,}8.10^{-8} \quad (\lambda = 0{,}535\,\mu),$$
$$r_{41}\eta' = 5{,}4.10^{-8} \quad (\lambda = 0{,}589\,\mu),$$
$$p_{44} = -0{,}014 \quad (\lambda = 0{,}589\,\mu).$$

(1) La correspondance entre les notations de Schramm et les nôtres se fait en posant : $\eta' = \varkappa$ (susceptibilité électrique),

$$r_{41} = e_{41}/c^2, \qquad p_{44} = a_{44}/c^2$$

$c$ étant la vitesse de la lumière.

L'accord devient plus satisfaisant pour $r_{44}$, mais reste très médiocre pour $p_{44}$; cela résulte probablement, comme le montre l'étude expérimentale très complète de Schramm, de l'existence d'une forte dispersion dans les résultats, suivant les régions du cristal utilisées pour les mesures.

Manuscrit reçu le 3 janvier 1955.

[1] Kara R., Mathieu J. P. et Poulet H. — *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 60.
[2] Schramm Ch. — *Ann. Physik*, 1936, **25**, 309.
[3] Cady. — Piézoélectricity, New York, 1946.

---

## PRODUCTION D'UN FAISCEAU PULSÉ INTENSE DE DEUTONS

Par F. Prévot et R. Vienet,
Laboratoire des accélérateurs, C.E.A, Saclay.

Un petit accélérateur Van de Graaff sous pression a été équipé d'une source d'ions pulsée pour des études par la méthode du temps de vol. Les caractéristiques des pulsations demandées sont une durée de signal de 1 μs répétée toutes les 260 μs. La source est au potentiel de la terre, ce qui permet de disposer de circuits d'alimentation et de commande volumineux à l'extérieur de la machine et de pouvoir faire les réglages directement. De plus, la consommation de gaz relativement élevée de 70 cm³ T.P.N./h qui résulte d'une recherche d'intensité aussi grande que possible, est facilement absorbée par le système de pompage.

La source est du type décharge à cathodes froides dans un champ magnétique axial (voir *fig.*). Le champ magnétique d'une valeur de 200 gauss est créé par une bobine. Les cathodes sont en aluminium et l'extraction se fait par un trou de 4,2 mm de diamètre. La définition du signal d'ions est donnée par la tension d'extraction qui est pulsée à une valeur de 7 kV, pendant 1 μs, et nulle le reste du temps. L'arc est également pulsé afin de réduire le fond continu du signal d'ions et la puissance dissipée; l'intensité de l'arc est en effet de 1,5 A.

La durée de cette pulsation est 20 μs, temps nécessaire pour obtenir un arc stable.

On a constaté que le mécanisme d'extraction pendant un temps très court, est différent du mécanisme de l'extraction continue. En l'absence de tension d'extraction, le plasma déborde largement au-delà du trou de la cathode. Il en résulte que le faisceau que l'on peut extraire quand on applique la tension d'extraction est beaucoup plus intense avant que l'on n'atteigne le régime permanent. Mais ce faisceau transitoire est également très ouvert et difficile à focaliser.

En l'absence de tension d'extraction, une certaine quantité d'ions est extraite par diffusion. Elle constitue pour l'application envisagée un bruit de fond très gênant que l'on a cherché à réduire au minimum. Il dépend d'une part des conditions de l'arc (pression, champ magnétique et forme du signal appliqué) et d'autre part de la valeur résiduelle de la tension d'extraction (une tension légèrement positive arrête les ions mais extrait des électrons qui ionisent le gaz résiduel en redonnant des ions).

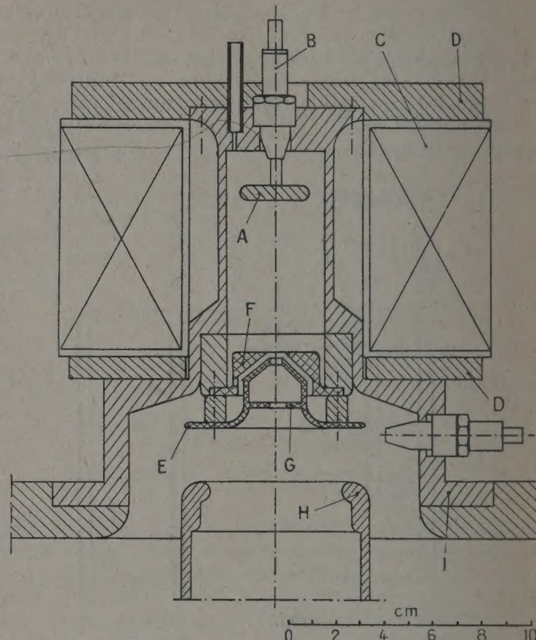



Fig. 1. — Source pulsée à grande intensité.

A, cathode aluminium; B, bougie aviation tipe V 6/4; C, bobine; D, masses polaires; E, électrode d'extraction; F, cathode aluminium; G, diaphragme; H, tube de focalisation acier inox.; I, anode acier inox.

Nous avons pu focaliser un faisceau d'un peu plus de 9 mA de deutons sur la cible située à 2,5 m de la source. L'énergie des deutons était de 1,55 MeV. Le fond continu était inférieur à 5 μA.

Nous tenons à remercier M. S. D. Winter, chef du Service des Accélérateurs au C. E. A., ainsi que tous les membres de son équipe qui ont contribué à cette réalisation, et tout particulièrement M. J. Moreau qui a participé à l'expérimentation de la mise au point de la source.

Manuscrit reçu le 7 janvier 1955.

---

## SUR LES RAYONNEMENTS γ ACCOMPAGNANT LA DÉSINTÉGRATION DE $^{77}$As

Par Mme H. Langevin.
Laboratoire de Physique et Chimie nucléaires,
Collège de France.

Le radioélément $^{77}$As (39 h), d'abord considéré comme émetteur $\beta^-$ pur [1], [2], [3] émet d'après différents travaux de spectrométrie γ à scintilla-

tions [4], [5], [6], [7], au moins quatre rayonnements $\gamma$ peu intenses.

L'existence de niveaux excités de $^{77}Se$ à 245 et 525 keV semble bien établie, par contre : 1° l'origine du rayonnement de 23 à 32 keV observé [4], [5], [7], avec une intensité de l'ordre de 0,15 pour 100 n'est pas précisée; 2° selon Bunker et coll. [5], et Saraf et coll. [7], le premier niveau de $^{77}Se$ serait le niveau isomérique de période 17,5 s, d'énergie 162 keV [8], niveau connu également par l'étude de $^{77}Br$. Selon Rasetti et coll. [6], le premier niveau serait à 88 keV ou éventuellement à 155 keV, les rayonnements de 88 et 155 keV, provenant de la désexcitation du niveau de 243 keV étant en coïncidence; 3° Bunker et coll. [5] et Saraf et coll. [7] signalent un très faible (0,01 à 0,05 pour 100) rayonnement de 270 keV en coïncidence avec celui de 245 keV. Il nous a donc semblé intéressant de reprendre l'étude de $^{77}As$.

Les sources de $^{77}As$, provenant de la décroissance de $^{77}Ge$ (12 h) formé par irradiation à la pile de Saclay de germanium très pur, ont été aimablement préparées par M. Lederer (1) que nous tenons à remercier. La source la plus intense, déposée sur un support mince, avait 5 mm de diamètre et une masse superficielle de 4 mg/cm².

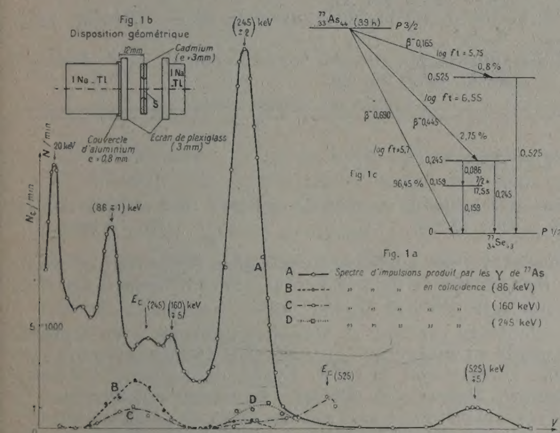



Fig. 1.

La figure 1*a* représente le spectre d'impulsions obtenu en plaçant la source à 1,2 cm de la face avant d'un cristal INa-Tl de 2,5 cm de diamètre et 2,5 cm de hauteur; on absorbe les électrons, dont l'énergie maximum est 690 keV, par un écran de plexiglass.

**A. Étude de la région de basse énergie.** — Sur la figure 1*a*, on remarque un pic d'énergie 20 keV. Toutefois, l'absorption, par le plexiglass et surtout l'aluminium recouvrant le cristal, du rayonnement continu de freinage externe et interne de $^{77}As$ pourrait rendre compte d'un tel phénomène. Nous avons repris l'étude de cette région en utilisant un dispositif permettant d'éliminer le rayonnement de freinage externe.

(1) Institut du Radium, Laboratoire Curie.

La source de $^{77}As$ est placée au centre d'un cylindre de 10 cm de diamètre dans lequel on fait le vide; un champ magnétique axial d'environ 2 200 Oe focalise les électrons vers les extrémités du cylindre. Les rayonnements électromagnétiques sont détectés à travers une fenêtre mince par un cristal INa-Tl, dans une direction perpendiculaire à l'axe de l'appareil; l'angle solide effectif est $5.10^{-3}$ aux basses énergies. Le photomultiplicateur, protégé par un blindage convenable, est éloigné de la région de champ magnétique intense, par intermédiaire d'un conduit de lumière de 15 cm de longueur. Dans ces conditions, le spectre d'impulsions obtenu (*fig.* 2)

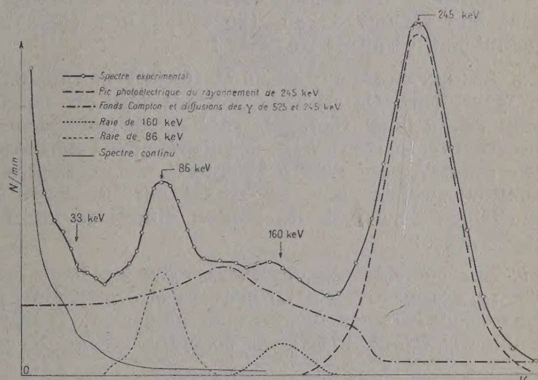



Fig. 2. — Spectre d'impulsions dû aux rayonnements de $^{77}As$ dans la région de basse énergie.

présente vers les basses énergies une montée continue. Connaissant, d'une part le rendement du cristal (angle solide effectif × efficacité) et le rapport Raie photoélectrique sur spectre total pour chaque énergie, d'autre part l'intensité absolue de la source de $^{77}As$, on peut déduire de la décomposition du spectre d'impulsions total, l'intensité des différents rayonnements. Le rendement du cristal a été calculé et contrôlé avec une source de $^{198}Au$ étalonnée. L'intensité de la source de $^{77}As$ a été obtenue par comparaison avec une source de même nature mesurable dans un dispositif géométrique connu, avec un compteur cloche à fenêtre mince (1 mg/cm²) (2).

Les intensités obtenues sont respectivement pour 525 keV, 245 keV, 160 keV, 86 keV et le spectre continu résiduel entre 20 et 100 keV (pour 100) : $0,8 \pm 0,2$ ; $2,5 \pm 0,5$ ; $0,26 \pm 0,05$ ; $0,13 \pm 0,06$ et $0,18 \pm 0,06$.

On a déterminé théoriquement [9] le spectre d'impulsions provenant du rayonnement de freinage interne de $^{77}As$, en tenant compte du rendement du cristal et du pouvoir de résolution; l'intensité calculée pour la région des impulsions entre 20 et 100 keV est $1,35.10^{-3}$, valeur compatible avec l'intensité du spectre continu expérimental. Les phénomènes d'échappement des photons $K$ de l'iode du cristal sont responsables, comme on peut le constater sur

(2) Nous remercions M. Duquesne pour les mesures effectuées avec son appareil.

le spectre calculé, du creux observé expérimentalement vers 33 keV. A l'exception du rayonnement de freinage, il n'y a donc pas de rayonnement $\gamma$ en intensité supérieure à 0,02 pour 100 environ dans la région de 20 à 80 keV.

**B. Mesures en coïncidence.** — On utilise deux spectromètres $\gamma$ à scintillations en coïncidence [10], le temps de résolution étant de $4.10^{-7}$s. Le dispositif géométrique est schématisé figure 1*b*, le cadmium ayant pour but de diminuer la diffusion des rayonnements par un cristal vers l'autre. L'analyse des impulsions d'un spectromètre, en coïncidence avec les impulsions du second, correspondant successivement aux régions de 86, 160 et 245 keV (*fig.* 1*a*) conduit aux résultats suivants :

*a.* Les rayonnements de 86 et 160 keV ne sont pas en coïncidence (la cascade pourrait être au maximum de 10 pour 100). Les spectres de coïncidence observés (*fig.* 1*a*, courbes B—C) qui présentent une bosse vers 120 keV, sont dues à la détection d'un électron Compton projeté dans un cristal par un rayon $\gamma$ de 245 keV et à celle du photon diffusé en arrière dans l'autre;

*b.* Les coïncidences observées dans les trois cas (*fig.* 1*a*, courbes B—C—D) peuvent être attribuées à une cascade 245-270 de quelques pour-cent. Il nous semble cependant difficile de conclure, à cause de la présence de coïncidences parasites provenant de la diffusion compton des photons de 525 keV. Il n'est pas possible d'exclure que la totalité des coïncidences observées soit due à ce phénomène.

**Conclusion.** — On est conduit au schéma représenté figure 1C en accord pour l'essentiel avec ceux de Bunker et coll. [5] et Saraf et coll. [7], aucun $\gamma$ notable supplémentaire n'existant dans la région de 20 keV.

Manuscrit reçu le 15 janvier 1955.


[1] MANDEVILLE C. E., WOO Y. H., SCHERB M. V., KEIGHTON W. B. et SHAPIRO E. — *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1528.

[2] JENSEN E. N., NICHOLS R. T. et CLEMENT J. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 143.

[3] CANADA R. et MITCHELL A. C. G. — *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 485.

[4] REYNOLDS S. A., LEDDICOTTE G. W. et MAHLMAN H. A. — *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 333.

[5] BUNKER M. E., PRESTWOOD R. J. et STARNER J. W. — — *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1021.

[6] RASETTI F. et BOOTH E. C. — *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1192.

[7] SARAF B. L., VARMA J. et MANDEVILLE C. E. — *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1216; *J. Franklin Inst.*, 1953, **286**, 279.

[8] RUTLEDGE W. C., CORK J. M. et BURSON S. B. — *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 775.

[9] KNIPP J. K. et UHLENBECK G. E. — *Physica*, 1936, **3**, 425.

[10] LANGEVIN M., ALLARD G., et CORBE G. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 663.


## REVUE DES LIVRES

TEXEREAU (J.) et DE VAUCOULEURS (Gérard), **Astrophotographie d'amateur** (1 vol. 13,5 × 21 cm, 94 pages, Editions de la *Revue d'Optique théorique et instrumentale*, Paris, 1954, 800 f).

L'Ouvrage comporte trois parties. La première, après quelques rappels préliminaires, explique tout le parti que l'on peut tirer d'un appareil photographique usuel pour la photographie des astres. Avec un appareil fixe les possibilités se réduisent pratiquement à des photographies de la rotation des étoiles (éventuellement de météores) et à celles d'éclipses de Soleil. Avec un appareil sur monture équatoriale et pourvu d'une lunette guide il est possible de photographier les étoiles jusqu'à la magnitude 11 ou 12. La constitution d'un atlas céleste par ce procédé est un travail intéressant qui peut être mené à terme dans des délais tout à fait raisonnables.

La deuxième partie concerne l'astrophotographie à l'aide d'appareils spécialement conçus pour cet usage. Les diverses combinaisons optiques décrites diffèrent essentiellement par leurs distances focales. Les appareils à courte focale, lumineux mais peu stigmatiques, conviennent pour photographier la lumière zodiacale, les aurores polaires, la Voie lactée, etc. Les appareils à distance focale moyenne (20 à 100 cm) conviennent particulièrement pour les photographies d'étoiles, d'amas et de nébuleuses. Tandis que les appareils à grande distance focale permettent d'obtenir des clichés de fins détails comme la structure d'une tache solaire, la surface de la Lune ou les planètes.

L'ensemble de l'Ouvrage est abondamment fourni en indications pratiques permettant à l'amateur d'être guidé dans le détail de la réalisation matérielle de son astrographe. Trente-cinq planches et des tables de données numériques complètent utilement le texte. Nous mentionnerons en terminant une petite erreur typographique particulièrement agressive : dans la légende de la figure 18 il est question de la « Voix lactée... ».

R. CAYREL.

**Propriétés des surfaces métalliques** (Properties of metallic surfaces) (1 vol. 13,5 × 21,5 cm. 368 pages, Londres, 1953, Institute of Metals, 35 s).

L'ouvrage contient 13 Mémoires présentés à un Colloque organisé à Londres par l'Institute of Metals en novembre 1952 avec participation de U. R. Evans, da Andrade, Tolansky, Gurney, Bowden et d'autres éminents métallurgistes et physicochimistes. Ce sont soit des mises au point importantes sur les propriétés et les méthodes d'étude des surfaces métalliques, soit des exposés de récents résultats expérimentaux. Parmi les sujets traités, notons : *Techniques microscopiques spéciales en Métallurgie*, par TOLANSKY; *Radioisotopes dans l'étude de réactions de surfaces métalliques en solution*, par SIMNAD; *L'influence des conditions de surface sur les propriétés mécaniques des métaux*, par DA ANDRADE; *L'influence des conditions de surface sur la résistance de l'acier à la fatigue*, par LOVE; *L'influence de pellicules superficielles sur le frottement et la déformation des surfaces*, par BOWDEN et TABOR; *La nature et les propriétés des couches anodiques sur l'aluminium et ses alliages*, par PHILLIPS, etc. Une discussion très intéressante, réalisée en partie par correspondance et s'étendant sur 70 pages environ, apporte des données supplémentaires sur des points essentiels des questions soulevées par les Mémoires. Ceux-ci, de même que la discussion, sont illustrés par des reproductions de splendides micrographies, diagrammes de rayons X, autoradiographies, schémas d'appareils, etc., très nombreux et instructifs.

C'est un livre précieux à lire et à consulter non seulement par les métallurgistes, mais également par les physiciens et chimistes qui s'intéressent à l'état métallique et aux phénomènes de surface.

M. HAISSINSKY.

*Le Gérant :* MAURICE BLONDIN. 146992 IMP. GAUTHIER-VILLARS, 55, quai des Grands-Augustins, Paris. — 1955.